Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

COLUMBIA LIBRARIES OFFSITE
CU06044930

Chemistry Reading Room

D540.5 P56
16
Jan 1930-
Jan 1931

Columbia University
in the City of New York

LIBRARY

Science Collection

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie

Neue Folge des

Physikalisch-chemischen Centralblattes

unter Mitwirkung

zahlreicher Fachgenossen

herausgegeben von

Prof. Dr. Hermann Grossmann,
Privatdozenten an der Universität Berlin

Sechzehnter Band
1920/21

LEIPZIG
VERLAG VON GEBRÜDER BORNTRAEGER
1921

Digitized by Google

Alle Rechte vorbehalten

Druck von A. W. Hayn's Erben, Potsdam

Digitized by Google

DEC 29 1921 FS

Inhaltsverzeichnis

der im Band XVI (1920/21) der „Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie“ erschienenen Berichte

Inhalt	Verfasser
Anorganische Experimentalchemie . . . . . 1914 bis 1918, p. 1—29 und p. 73—110	**E. Michel**
Organische Chemie . . . . . 1. Oktober 1918 bis 1. April 1920, p. 31—59	**E. Benary**
Kolloidchemie . . . . . 1918. p. 61—72	**E. Kindscher**
Mechanik und Akustik . . . . . 1916 bis 1917, p. 111—123	**K. Lichtenecker**
Elektrochemie . . . . . 1. Januar 1915 bis 31. Dezember 1919, p. 129—149	**K. Arndt**
Agrikulturchemie . . . . . Juli 1919 bis Juli 1920, p. 151—173	**O. Engels**

Digitized by Google

Digitized by Google

Fortschritte der Chemie, Physik u. physikalischen Chemie

Bd. XVI. 15. Mai 1920. No. 1/2.

Fortschritte der anorganischen Experimentalchemie in den Jahren 1914 bis 1918.

I.

Von

Eduard Michel.

Vorbemerkung.

Der nachfolgende Bericht umfaßt eine Auswahl während der Kriegsjahre erschienener Arbeiten aus der anorganischen Experimentalchemie. Eine Abgrenzung des Gebietes läßt sich nicht genau vornehmen. Die eigentliche „Experimentalchemie" ist heute ein ziemlich enges Arbeitsgebiet, wenn man in ihr nur die Darstellung anorganischer Verbindungen und die Beschreibung ihrer gewöhnlichen Eigenschaften sucht. Es wird aber eine große Zahl von Untersuchungen veröffentlicht, die außerhalb des soeben gezogenen Umrisses, dennoch aber damit in einem gewissen Zusammenhang stehen. Der Berichterstatter hat deshalb die Grenzen der anorganischen Experimentalchemie etwas weiter hinausgeschoben und, mit Rücksicht auf die Einteilung der „Fortschritte", auch solche Arbeiten berücksichtigt, die in anderen Kapiteln, wie in denen über Komplexchemie, Kolloidchemie, Elektrochemie u. a. nicht besprochen werden, aber der Experimentalchemie im engeren Sinne nicht mehr zugehören.

Die Einteilung entspricht ungefähr der Zusammengehörigkeit der Elemente nach den Gruppen des periodischen Systems. Gelegentliche Abweichungen erklären sich aus dem Bestreben, allgemeine Zusammenhänge besser hervorzuheben.

I. Wasserstoff und Edelgase.

Irving Langmuir beobachtete im Jahre 1911, daß bei hohen Drahttemperaturen der Wärmeverlust durch Konvektion bei Wolframglühdrähten in Wasserstoffatmosphäre in abnormer Weise zunimmt. Von 2300° (abs.) an steigt der beobachtete Wärmeverlust rascher als die Theorie erwarten läßt und erreicht bei 3300° (abs.) mehr als vierfachen Betrag. Aus dieser Tatsache schließt Langmuir, daß bei diesen hohen Temperaturen der Wasserstoff zum Teil in Atome dissoziiert ist (ZS. f. Elekt., Bd. 20, p. 498; Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 37, p. 417; Bd. 38, p. 1145; ZS. f. Elekt. Ch., Bd. 23, p. 217). Aus den Messungen über den Wärmeverlust mit steigender Temperatur berechnet er den Dissoziationsgrad bei 760 mm zu

0.0033	bei	2000° (abs.)
0.014	„	2300°
0.031	„	2500°
0.17	„	3100°
0.34	„	3500°.

Digitized by Google

Die Bildungswärme der Wasserstoffmolekeln findet er für 2 g Wasserstoff zu 84000 cal bei konstantem Volumen und 90000 cal bei konstantem Druck. Außer dem übermäßigen Wärmeverlust sprechen aber noch andere Gründe für das tatsächliche Vorhandensein einer Dissoziation in Atome. Ganz besonders betont er, daß bei niedrigen Drucken und in Berührung mit einem erhitzten metallischen Draht der Wasserstoff aktiviert wird und unter geeigneten Bedingungen seine Aktivität beibehalten kann, wobei es sich jedoch nicht um Wasserstoffionen handelt; vielmehr glaubt der Forscher, daß dieser aktive Wasserstoff ein Wasserstoff in atomistischem Zustand sei. Er wird für längere Zeit an Glasflächen absorbiert, reagiert bei Zimmertemperatur mit Sauerstoff oder löst sich in Metallen wie Platin.

Die Bedingungen für die Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff sind auch in den letzten Jahren mehrfach studiert worden.

Über die Entzündungstemperatur des Knallgases veröffentlicht Mitscherlich Untersuchungen, deren Beginn schon Jahrzehnte zurückliegt, und die auch jetzt noch nicht abgeschlossen sind (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 98, p. 145). Die Temperatur, bei welcher sich Wasserstoff und Sauerstoff plötzlich und unter Lichterscheinung verbinden, ist von Umständen der verschiedensten Art abhängig, und es wird wohl kaum gelingen, diese durch eine allgemeine Gleichung festzulegen, da einige Variablen nicht meß- oder reproduzierbar sind; abgesehen vom Gasdruck und der Konzentration der Bestandteile ist der Entzündungspunkt bedingt durch die Strömungsgeschwindigkeit, wenigstens bei kleinen Gasstromstärken, und vor allem durch die stille Vereinigung der Gase unterhalb des Entflammungspunktes. Je größer die langsame Wasserbildung ist, desto höher liegt der Entzündungspunkt. Sie ist eine typische Kontaktreaktion: Abhängig vom Gefäßmaterial und dessen Oberflächenbeschaffenheit (Alter), wächst sie mit steigender Temperatur und mit steigendem Gasdruck und ist auch abhängig von der Dauer des Erhitzens. In Porzellanröhren ist sie sehr unbedeutend, beträchtlicher in Glas-, sehr stark bemerkbar in Quarzrohr. Immerhin ist unter gleichen Bedingungen, besonders in Glasrohr, der Entflammungspunkt einigermaßen reproduzierbar, aber gerade deshalb sind die tatsächlichen Verhältnisse so lange Zeit verborgen geblieben. Für arsenfreies Glas ergab sich bei 150 mm Verdünnung und bei einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit der Entzündungspunkt zu 540°; er kann aber unter anderen Bedingungen bis um 100 und mehr Grad höher sein.

Auf anderem Wege suchte Cassel (Ann. d. Phys. [4], Bd. 51, p. 687) Ähnliches zu erreichen. Er bestimmte durch adiabatische Kompression von Wasserstoff-Sauerstoffgemischen die Entflammungstemperatur und den zugehörigen Druck, ausgehend von der Nernstschen Vorstellung vom Wesen des hydrostatischen Explosionsvorgangs. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Zusammensetzung des Gemisches	Entflammungstemperatur	Entflammungsdruck
$6\,H_2 + O_2$	658° C	75 Atm.
$4\,H_2 + O_2$	593° C	64 „
$2\,H_2 + O_2$	492° C	39 „
$2\,H_2 + 2\,O_2$	453° C	33 „
$2\,H_2 + 3\,O_2$	394° C	24 „
$2\,H_2 + 4\,O_2$	429° C	30 „

Digitized by Google

Zu genauer Vergleichung der Ergebnisse sollten die Entflammungstemperaturen auf gleichen Druck umgerechnet werden, denn die beiden Größen sind voneinander abhängig:

Gemisch $2\,H_2 + O_2$	Entflammungsdruck . .	23 Atm.	39 Atm.
	Entflammungstemp. . .	752° C	492° C

Aber schon so darf man aus der Tabelle schließen, daß nicht dem Gemisch $2\,H_2 + O_2$ die tiefste Entflammungstemperatur zukommt, wie man vielleicht erwarten könnte, sondern dem Gemisch $2\,H_2 + 3\,O_2$. Der Sauerstoffüberschuß wirkt offenbar begünstigend auf die Knallgasreaktion, und es ist nicht ausgeschlossen, daß die Reaktion im Sinne von Traubes Vorstellungen über die Bildung von H_2O_2 führt.

Wesentlich anders muß die Wasserbildung aus den Elementen verlaufen, wenn sie in Gegenwart von Beschleunigern vor sich geht. Sie ist erneut untersucht worden von C. Paal und A. Schwarz (Journ. f. prakt. Ch. [2], Bd. 93, p. 106) und von K. A. Hofmann mit Ralf Ebert (Ber., Bd. 49, p. 2369). Paal und Schwarz benutzten als Beschleuniger ein kolloidales Platin mit protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid, das nach dem Verfahren von Paal und Amberger dargestellt worden war und sich durch große Beständigkeit auszeichnet. 0.006 g des Präparates in 5 cm³ Wasser gelöst vermögen bei Zimmertemperatur in 52 Minuten 80 cm³ Knallgas zu vereinigen; seine Wirksamkeit ist bei starker Verdünnung etwas größer als die des Bredigschen durch Verstäubung dargestellten Platinsols. Vor einigen Jahren hatte Paal mit Hartmann unter Verwendung von Palladiumsol nach Paal-Amberger gefunden, daß unter sonst gleichen Bedingungen die Wasserbildung aus Knallgas eine außerordentliche Beschleunigung erfährt, wenn Wasserstoff in großem Überschuß vorhanden ist (Optimum bei 3,6 Vol. H_2 auf 1 Vol. O_2), während ein Überschuß von Sauerstoff nur als Verdünnungsmittel wirkt. Eine Erklärung dieses Verhaltens könnte im Anschluß an die Versuche von K. A. Hofmann und Ebert gesucht werden. Deren Apparatur bestand aus einer Hempel-Pipette, in der sich eine Röhre aus Marquardtscher Masse befindet, die, mit dem Salze eines Platinmetalls getränkt, durch Glühen in einer reduzierenden Flamme metallisiert worden war. Die Katalyse vollzieht sich hier, wie übrigens auch bei den Versuchen von Paal und Schwarz nicht an einem trockenen Kontakt, bei dem die Bildung einer stark verdichteten Gashaut und die Temperaturerhöhung durch die Adsorptions- und Reaktionswärme eine Rolle spielen, sondern an einem Kontakt, der dauernd mit Wasser in Berührung steht, wodurch diese Faktoren ausgeschlossen sind. Vielmehr zeigt sich ein Zusammenhang mit dem Gaselement, bei dem die Reaktionswärme des Knallgases in Form von elektrischer Energie gewonnen werden sollte, was aber bis jetzt nicht gelungen ist, da man keine Elektrode kennt, an der der Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur rasch und andauernd sein theoretisches Höchstpotential entfaltet. Die Knallgaskatalyse ist in diesem Fall elektrochemischer Natur und der Umsatz wird durch die Potentialdifferenz der nebeneinander gebildeten Sauerstoff- und Wasserstoffelektroden verursacht. Die bis jetzt erreichten Höchstgeschwindigkeiten belaufen sich bei ungefähr 15 cm² Kontaktfläche auf 70 cm³ Gasumsatz in 10 Minuten. Die anfängliche Geschwindigkeit sinkt bei Wiederholung des Versuchs rasch ab und wird ganz unbedeutend, steigt aber wieder an, wenn man den Kontakt längere Zeit mit reinem Sauerstoff

Digitized by Google

in Berührung läßt. Beladung mit reinem Wasserstoff vermindert den Umsatz bedeutend. Bei dem polaren Gegensatz der beiden Gase ist nicht anzunehmen, daß dieselbe Stelle des Kontaktes sowohl für Wasserstoff als auch für Sauerstoff aktivierend wirkt. Bei mehrmaligem Gebrauch des Kontaktes nimmt der Flächenanteil, der sich auf die Aktivierung von Wasserstoff abgestimmt hat, auf Kosten des Anteils für Sauerstoffaktivierung zu, da das Reduktionspotential des Wasserstoffs an einem Platinmetall sich rasch einstellt, während die Sauerstoffelektrode ihre elektromotorische Wirksamkeit nur langsam erreicht. Der beste Umsatz wird aber nur erreicht, wenn beide Gase mit gleicher Geschwindigkeit aktiviert werden. Deshalb sind Hofmann und Ebert dazu übergegangen, mehrere gleichzeitig anwesende Beschleuniger zu verwenden, einen, der für Sauerstoff, und einen solchen, der für Wasserstoff gutes Aktivierungsvermögen besitzt. Sie erreichten dies dadurch, daß sie, nachdem die Tonröhre nach der vorhin erwähnten Art mit Palladium überzogen worden war, diese in eine Lösung brachten, die in 300 cm^3 Wasser neben einigen Gramm Natriumbikarbonat 2 cm^3 einer 1prozentigen Palladiumchlorürlösung enthielt. Durch Sättigen mit Wasserstoff wurde dieses reduziert und so fein verteiltes lockeres Palladium auf dem Metall der Röhre niedergeschlagen. Die Vereinigung zweier an und für sich nur wenig wirksamer Beschleuniger, nämlich metallisch geglühtes (wasserstoffaktivierend) und locker reduziertes Palladium (sauerstoffaktivierend) besitzt eine Gesamtwirkung, die weit über das Produkt der Einzelwirkungen hinausgeht. Von Einfluß auf die Wirksamkeit ist auch die Art der Sperrflüssigkeit. Saure Reaktion erhöht das Sauerstoffpotential, erniedrigt aber das Wasserstoffpotential, alkalische Lösung wirkt umgekehrt, so daß der günstige Einfluß an der einen Elektrode durch den ungünstigen an der anderen aufgehoben wird.

Newbery und Pring veröffentlichten eine Abhandlung über die Reduktion von Metalloxyden bei einer Temperatur von 2500 Grad und Drucken bis zu 150 Atmosphären, und liefern damit einen weiteren Beitrag zur Frage nach der Stellung des Wasserstoffs in der Spannungsreihe: Unter den genannten Bedingungen werden Cr_2O_3 und MnO_2 zu Metall reduziert; höhere Oxyde von Vanadin, Niob, Uran, Titan und Cer werden in niedrigere Stufen überführt, während Al_2O_3, MgO, ZrO_2, Y_2O_3 und ThO_2 unverändert bleiben (Proc. Roy. Soc. Lond., Serie A, Bd. 92, p. 276).

Von den zahlreichen Untersuchungen über die Edelgase seien die von Collie und Patterson erwähnt. Diese Forscher wollten im Jahre 1913 gefunden haben, daß unter dem Einfluß elektrischer Entladungen aus Wasserstoff Helium und Neon entwickelt werde (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 419). Die Nachprüfung durch Strutt (Proc. Roy. Soc. Lond., Serie A, Bd. 89, p. 499) sprach gegen diese Ergebnisse, und ebenso wenig konnte Merton (l. c., Bd. 90, p. 549) bei sorgfältigem Verhindern von Luftzutritt das Auftreten von Argon nachweisen. Hingegen wollte Collie (l. c., p. 554) festgestellt haben, daß es bei Benutzung der Mertonschen Versuchsanordnung möglich sei, aus metallischem, dem Einfluß von Kathodenstrahlen ausgesetztem Uran verhältnismäßig große Mengen von Helium und Neon zu entwickeln, die beim bloßen Erhitzen des Metalles nicht wahrgenommen werden können. In Gemeinschaft mit Irvine Masson prüften Collie und Patterson dann auch ihre früheren Versuche nach (l. c., Bd. 91, p. 30), unter Beobachtung aller denkbaren Vorsichtsmaßregeln. Helium oder Neon,

Digitized by Google

oft auch beide Gase nebeneinander, konnten sie nach dem Durchgang der Entladung durch das Rohr meistens nachweisen, und zwar bei Benutzung von Elektroden aus Na, K, Mg, Cu, Al, Tl, Pb und Pt. Bei Anwendung einer Aluminiumkathode und von Antikathoden aus den verschiedensten Stoffen wie Metalle (Pt, Tl, U), Salze (KJ, KF, RbCl, Cs_2CO_3) und Oxyde (BeO, CaO) konnten sie das Auftreten von Helium beobachten. Schließlich veröffentlichte auch Debierne (Ann. d. Phys. [9], Bd. 2, p. 478) seine Untersuchungen, die er zum Zwecke des Nachweises von Helium in nicht radioaktiven Substanzen schon 1905 unternommen hatte und die mit der damaligen Apparatur alle resultatlos verlaufen waren. — Auf alle Fälle scheint die durch Collie und Patterson angeschnittene Frage noch nicht eindeutig gelöst zu sein.

Ferner liegt von Bodenstein und Lili Wachenheim (Ber., Bd. 51, p. 265) eine Anleitung vor zur Herstellung von Argon im Laboratorium. Die Methode, deren Grundgedanke der Firma Griesheim-Elektron patentiert ist (D.R.P. Nr. 295572), beruht auf der Verbrennung von Bombensauerstoff mit Wasserstoff in einem Quarzgefäß. Ein geringer Überschuß des einen oder anderen Gases wird durch Überleiten über erhitztes Kupfer und Kupferoxyd entfernt; von den Beimengungen des Sauerstoffs wird der Stickstoff (ca. 0.8 Prozent) bei 600 Grad durch metallisches Calcium gebunden, während das Argon mit einem Reinheitsgrad von mehr als 99.5 v. H. im Gasometer aufgefangen wird. In zwei Stunden konnten auf diese Weise aus 240 Litern Bombensauerstoff 2 Liter Argon erhalten werden; der Gehalt des komprimierten Sauerstoffs an Argon betrug in dem Falle 0.83 Prozent; er soll aber unter Umständen bis auf 3 v. H. ansteigen können.

Schließlich sei erwähnt, daß, wie erst in allerneuester Zeit weiteren Kreisen bekannt geworden ist, auch das Helium Anwendung als Kriegsmittel gefunden hat, und daß dementsprechend seine technische Herstellung eine ganz bedeutende geworden ist. Wie F. G. Cottrell (Chem. Metallurg. Engineering, Bd. 20, p. 104; s. a. Engineering, Bd. 107, p. 574) mitteilt, wird es in Texas aus Naturgasen mit etwa 1 Prozent Helium durch Verflüssigung und fraktionierte Verdampfung gewonnen. Eine nach dem Lindeschen Verfahren arbeitende Anlage erzeugte im September 1918 über 7700 Kubikfuß Helium von einem verhältnismäßig hohen Reinheitsgrad.

II. Alkalimetalle.

Trotzdem die Nachforschungen nach einem noch unbekannten Alkalimetall mit höherem Atomgewicht als das des Cäsiums bis jetzt erfolglos geblieben waren, prüfte G. Paul Baxter (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 92, p. 24) eine größere Menge Pollux, im wesentlichen ein Cäsiumaluminiumsilikat, auf die Gegenwart des unbekannten Elementes, jedoch ebenfalls ohne Erfolg. Die letzten Fraktionen zeigten bei der spektrographischen Untersuchung keine unbekannte Linie, auch konnten Anzeichen von Radioaktivität nicht wahrgenommen werden. In diesem Zusammenhang sei bemerkt, daß Hahn und Rothenbach vor kurzem feststellen konnten, daß dem Rubidium radioaktive Eigenschaften zukommen, und zwar soll es bloß etwa zehnmal schwächer radioaktiv sein als die gleiche Gewichtsmenge Thorium (Phys. ZS., Bd. 20, p. 194).

Die Arbeiten von Neumann und Bergve (ZS. f. Elekt. Ch., Bd. 21, p. 143, 152) über die Zersetzungsspannungen der geschmolzenen Alkalihydro-

Digitized by Google

xyde und -haloide müssen an anderer Stelle der „Fortschritte" eingehender besprochen werden. Hier sei nur über das Verhalten des abgeschiedenen Metalls zur Schmelze und über deren Eigenschaften einiges erwähnt. Während im unbedeckten Schmelztiegel richtige Werte für die Zersetzungsspannung des Natriumhydroxydes erhalten werden, ist dies nicht möglich bei Kaliumhydroxyd; der Sauerstoff der Luft wirkt auf die Schmelze ein, unter Bildung von Superoxyd. Die Schaulinien der Zersetzungsspannungen der beiden Hydroxyde werden nur dann einander einigermaßen parallel, wenn entweder der Natriumhydroxydschmelze Superoxyd von vornherein zugegeben wird, oder wenn über der Kalischmelze eine Stickstoffatmosphäre liegt. Natürlich sind von den so erhaltenen vier Schaulinien nur je zwei einander parallel. Sowohl bei Natrium- als auch bei Lithiumhydroxyd nimmt von einer bestimmten Temperatur an, die für Natrium bei 450 Grad liegt, die Löslichkeit des abgeschiedenen Metalls im Hydroxyd merklich zu, so daß die Messung der Zersetzungspotentiale schließlich verunmöglicht wird. Das gelöste Metall kann dann mit Hydroxyd reagieren, wobei Oxyd und Wasserstoff entsteht. — Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Kalium das unedlere Metall als Natrium und auch bei hohen Temperaturen ändert sich dies Verhältnis nicht. Bemermerkenswert ist aber, daß die Versuche mit Alkali- und Erdalkalihaloiden ergeben haben, daß in der Hydroxydschmelze Calcium von 750 Grad an unedler ist als Natrium und von 800 Grad an unedler als selbst Kalium, und daß sich die anderen Erdalkalimetalle entsprechend verhalten.

Es ist in verschiedener Hinsicht bedeutungsvoll, alle Tatsachen zu kennen, die die Abseitsstellung des Natriums von der engeren Gruppe der Alkalimetalle kennzeichnen. Solche Unterschiede sind in der soeben besprochenen Arbeit zutage getreten und zeigen sich auch im Verhalten der Polysulfide der Alkalimetalle. Rule und Thomas haben die Existenzmöglichkeiten der verschiedenen Verbindungen dieser Körperklasse eingehend untersucht (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 105, p. 177, 2819, Bd. 111, p. 1063). Werden zu stets gleichen Mengen Kalium- bzw. Natriumhydrosulfid in alkoholischer Lösung wechselnde Mengen Schwefel zugefügt, die den Di-, Tri-, Tetra- und Pentasulfiden entsprechen, so entsteht in jeder Reihe nur je ein isolierbares und einheitliches Produkt. Beim Natrium ist es das Tetrasulfid, beim Kalium das Pentasulfid. Natriumtetrasulfid besteht aus dunkelgelben Krystallen, die beim Erwärmen auf 115—120 Grad eine orangerote Farbe annehmen und gegen 270 Grad schmelzen. Sie sind wasseranziehend und lösen sich zu einer tieforangeroten Flüssigkeit, die beim Erhitzen dunkler wird und beim Stehen an der Luft Schwefel abscheidet. Das Kaliumpentasulfid wurde in orangeroten Kryställchen erhalten, wird bei 180 Grad schwarz und schmilzt ohne Zersetzung bei 220 Grad. Wird das Natriumtetrasulfid in alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium versetzt, so bildet sich sehr beständiges Natriumdisulfid, als hellgelbes, in Wasser leichtlösliches Pulver. Bei gleicher Behandlung wird das Kaliumpentasulfid gänzlich reduziert.

Die thermoanalytische Untersuchung der Systeme Natriumsulfid-Schwefel und Kaliumsulfid-Schwefel ergab in jedem Fall die Existenz einer vollständigen Reihe von Verbindungen vom Typus Me_2S_x. Die schwefelreichsten Verbindungen sind das Pentasulfid für Natrium, das Hexasulfid für Kalium. Das thermische Diagramm der Kaliumverbindungen ist denen für die Rubidium- und Cäsiumpolysulfide vergleichbar, die von Biltz und

Digitized by Google

Wilke bestimmt worden sind; wieder weniger gut vergleichbar ist das Diagramm der Natriumsulfide. Dem entspricht auch, daß die Verbindungen gleicher Zusammensetzung bei Natrium und Kalium verschieden sind im Aussehen und in den Eigenschaften; auch in der Beständigkeit ist kein Parallelismus vorhanden, was bekanntlich bei anderen Verbindungen, so bei den Jodiden auch der Fall ist. Eine Übereinstimmung ist nur insofern vorhanden, als daß beim Erhitzen der Polysulfide im Wasserstoffstrom stets die Disulfide entstehen, die besonders beständig sind. Für die Bildungsreaktion der Polysulfide schlagen zwar die Verfasser die bekannte Gleichung

$$Me_2S + x\,S = Me_2S_{1+x}$$

vor, doch glauben sie Gründe zur Vermutung zu besitzen, daß zwei Schwefelatome anders gebunden sind als die übrigen. Demnach sollen sich die Polysulfide von den Disulfiden Me·S: S·Me ableiten, aber nicht entstanden sein durch bloßes Lösen von Schwefel, sondern durch Verbinden mit Schwefel, was zu Strukturformeln wie

$$\begin{array}{l} Me\cdot S : S \\ \quad | \\ Me\cdot S \end{array} \qquad \text{und} \qquad \begin{array}{l} Me\cdot S : S \\ \quad | \\ Me\cdot S : S \end{array}$$

berechtigen soll. Doch scheint dem Ref. die komplexe Formulierung $[Me_2S_2]S_{x-1}$ weniger bedenklich, da sie davon enthebt, zwei- und vierwertigen Schwefel im gleichen Molekül annehmen zu müssen, eine Annahme, über deren Wahrscheinlichkeit oder Unwahrscheinlichkeit wir Bestimmtes nicht aussagen können.

Rengade und Costeanu (C. r., Bd. 158, p. 946) haben festgestellt, daß die normalen Sulfide von Kalium, Rubidium und Cäsium im Gegensatz zu den Oxyden nicht isomorph sind. Die Löslichkeit nimmt zu mit steigendem Atomgewicht und auch die Lösungswärme,

$$Me_2S_{fest} + H_2O = Me_2S_{gel.} + Cal.,$$

die für Na_2S 15,5, für K_2S 22,7 und für Rb_2S 24,6 Cal. beträgt. Die Bildungswärmen

$$Me_{2(fest)} + S_{(fest)} = Me_2S_{(fest)} + Cal.$$

sind ermittelt worden zu 89,7, 87,1, 87,1 Cal. Sie nehmen der Erwartung gemäß mit steigendem Atomgewicht des Metalles ab. Bemerkenswert ist die kleine Differenz zwischen den Bildungswärmen des Kalium- und des Rubidiumsulfids, die zahlenmäßig gar nicht zum Ausdruck kommt.

Über die Darstellung von Natriumkarbonat nach dem Ammoniakverfahren liegen zwei Arbeiten vor. Mason (Chem.-Ztg., Bd. 38, p. 513) weist darauf hin, daß neben dem gewöhnlich erwähnten Vorgang — Umsatz von Natriumchlorid mit Ammoniumbikarbonat zu Natriumbikarbonat und Ammonchlorid — im Solvay-Turm noch andere Reaktionen vor sich gehen. Er belegt, daß auch mit der Anwesenheit von normalem Ammoniumcarbonat zu rechnen sei und daß demgemäß auch eine gewisse Menge von normalem Natriumcarbonat mit ausgefällt werde. Die andere Arbeit (Fedotiew und Koltunow, ZS. f. anorg. Ch., Bd. 85, p. 247) befaßt sich mit den Löslichkeitsverhältnissen, wenn an Stelle von Salzsole Natronsalpeter verwendet wird. Beim üblichen Verfahren geht mehr als ein Drittel des Natriumchlorides

Digitized by Google

verloren, sowie das gesamte Halogen als Calciumsalz; die Anwendung von Natriumnitrat dagegen gestattet die Gewinnung von Calciumnitrat als Nebenprodukt, das als Düngemittel verwendet werden kann. Über die Möglichkeit der technischen und wirtschaftlichen Durchführung dieses Verfahrens zu diskutieren, ist hier nicht angängig.

Eigenartige Ergebnisse bringen Smyth (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 39, p. 1299) und Peck (l. c., Bd. 40, p. 335). Der erstgenannte fand, daß beim Schütteln einer überschüssigen Menge Blei mit einer Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak eine erhebliche Menge Blei aufgenommen wird, etwa 2.2 Atome auf ein Atom Natrium. Die aus der Elektrolyse einer solchen Lösung zu ziehenden Schlüsse deuten auf die Anwesenheit von Pb'_2- und Pb'_3-Anionen hin. Die Versuche von Peck, in wesensgleicher Art mit Antimon durchgeführt, lassen vermuten, daß in der Lösung mindestens zwei Verbindungen von Natrium mit Antimon existieren, in denen dem Antimon ebenfalls anionische Eigenschaften zukommen sollen. Weitere Untersuchungen insbesondere die Isolierung dieser Natriumpolyplumbide und -antimonide müssen wohl noch unternommen werden, bevor diese Klasse von Verbindungen einwandfrei aufgeklärt ist.

Vor einiger Zeit teilte R. de Forcrand mit, daß der Übergang von Cs_2O zu Cs_2O_4 eine Wärmeentwicklung von 58.76 Cal. bewirkt. Neuerdings hat derselbe Forscher nun auch die Reaktionswärme für die Reaktion

$$K_2O + 3O = K_2O_4 \text{ zu}$$
$$K_2O_{(gel.)} + 3O_{(Gas)} = K_2O_{4\,(gel)} + 46.94 \text{ Cal.}$$

bestimmt (C. r., Bd. 158, p. 843). Das Kaliumtetroxyd wurde nach der Methode von Vernon-Harcourt durch Überleiten von Sauerstoff über Kalium bei 200 Grad dargestellt. Durch Interpolation schätzt de Forcrand die Bildungswärme für Rb_2O_4 aus Rb_2O auf 54.10 Cal. Die Extrapolation aus den Zahlen für Cs_2O_4 und K_2O_4 nach dem Natrium ist naturgemäß weniger genau und dem Wert 29.3 darf demnach nicht gleiches Gewicht zuerkannt werden. Aus diesen Zahlen geht hervor, daß, obschon die Bildungswärme der Oxyde Me_2O mit steigendem Atomgewicht abnimmt, die für den Übergang von Me_2O zu Me_2O_4 zunimmt. Es ergibt sich weiter, daß die Reaktionswärme für die totale Oxydation von Me zu MeO_2 für die vier Elemente keinen bedeutenden Gang besitzt:

	Na	K	Rb	Cs	
$2Me + O \rightarrow Me_2O$	100.7	86.8	83.5	82.7	Cal
$Me_2O + 3O \rightarrow Me_2O_4$ . . .	29.3	46.94	54.1	58.7	„
$2Me + 4O \rightarrow Me_2O_4$ . . .	130.0	133.74	137.6	141.4	Cal

Bis jetzt ist bekanntlich die Darstellung von Natriumtetroxyd nicht gelungen. Wenn man aber bedenkt, daß von den 29.3 Cal., die bei der Oxydation von Na_2O zu Na_2O_4 frei werden sollen, 19.03 Cal. schon bei der Oxydation zu Na_2O_2 entbunden werden, so daß bei der Bindung der zwei weiteren Sauerstoffatome bloß noch im Mittel 5 Cal. für jedes Atom zur Ausgabe gelangen können, so scheint es wohl möglich, daß schon bei wenig erhöhter Temperatur die Beständigkeitsgrenze des Natriumtetroxyds überschritten wird. R. de Forcrand hat diese Studien durch die Untersuchung des Kaliumtrioxydes weitergeführt (l. c. p. 991). Das K_2O_3 konnte erhalten

Digitized by Google

werden durch Zersetzen des Tetroxydes im Vakuum bei 480 Grad. Seine Bildungswärme aus K_2O beträgt 37.54 Cal. Damit ist man nun instand gesetzt, die Wärmemengen zu berechnen, die bei der stufenweisen Oxydation von Kalium und von den anderen Alkalimetallen entwickelt werden. Für Natrium und Kalium sei die untenstehende kleine Tabelle angeführt; für Rubidium und Cäsium gelten ungefähr die gleichen Verhältnisse:

	Na	K
$2\,Me + O$	+ 100.70 Cal.	+ 86.80 Cal.
$Me_2O + O$	+ 19.03 „	+ 22.00 „
$Me_2O_2 + O$	+ 7.00 „	+ 15.54 „
$Me_2O_3 + O$	+ 3.27 „	+ 9.40 „
$2\,Me + 4\,O$	+ 130.00 Cal.	+ 133.74 Cal

III. Kupfer. Silber. Gold.

Über die Chemie des Kupfers liegen verhältnismäßig nur wenig neue Arbeiten vor. L. Moser veröffentlicht eine Abhandlung über das gelbe Kupferoxydul (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 105, p. 112). Von den Elementen der Untergruppe der ersten Gruppe des periodischen Systems ist das Kupfer am stärksten elektropositiv, doch ist sowohl das Cuprion wie auch das edlere Cuproion verhältnismäßig schwach elektroaffin, was u. a. in dem schwach basischen Charakter des Cuprihydroxydes und in seinem Bestreben zur Wasserabspaltung zum Ausdruck kommt. Noch größer ist die Neigung zum Übergang von Hydroxyd zu Oxyd beim Cuprohydroxyd, das wohl beim Fällen einer Cuprosalzlösung mit Hydroxylionen vorübergehend auftritt, aber bald in amorphes gelbes Cuprooxyd übergeht. Dieses vermag zwar hartnäckig etwas Wasser zurückzuhalten, doch sind es so unbedeutende Mengen, daß von Hydroxyd nicht die Rede sein kann, sondern wohl nur Adsorption in Frage kommt. In trockenem Zustande ist das durch Fällen erhaltene Cuprooxyd mit orangeroter Farbe bei Ausschluß von Luft sehr beständig, auch im Sonnenlicht. Bei längerem Erhitzen in Abwesenheit von Sauerstoff geht es in das krystalline ziegelrote Cuprooxyd über. Es ist demnach das gelbe Oxyd als primäre, mit verhältnismäßig großer Geschwindigkeit entstehende amorphe Form anzusehen, die sich erst bei höherer Temperatur mit merklicher Geschwindigkeit in die stabile krystallinische rote Form umlagert. Der Vergleich etwa mit rotem und gelbem Quecksilberjodid ist deshalb nicht ganz zutreffend, weil die beiden Formen des Kupferoxyduls nicht im Verhältnis der Polymorphie, insbesondere der Monotropie stehen; denn die gelbe Form müßte dann ebenfalls krystallinisch sein. Besser gekennzeichnet wird gelbe und rote Form durch den Ausdruck Erscheinungsformen des Cuprooxydes. Seine chemischen Eigenschaften sind durch seine leichte Oxydierbarkeit und durch seine Stellung als Mittelstufe gegeben. Beim Lösen in Säuren — Einwirkung von Luftsauerstoff muß natürlich verhindert werden — bildet sich nicht wieder Cuprosalz, wie andere Forscher angenommen haben, sondern gemäß dem auch anderweitig oft eintretenden Vorgang

$$2\,Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu + Cu^{\cdot\cdot}$$

metallisches Kupfer und Cuprisalz.

Digitized by Google

Die beste Darstellungsmethode ist die durch Reduktion des Cupriions durch salzsaures Hydroxylamin in Gegenwart von OH-Ionen:

$$2Cu'' + 2NH_2OH \cdot HCl + 6OH' = Cu_2O + N_2 + 7H_2O + 2Cl'.$$

Sehr gut eignet sich auch die elektrolytische Darstellung, auf die Lorenz zuerst hingewiesen hat. Bei neutralem Elektrolyten wird an der Anode aus reinstem Kupfer primär Cuprosulfat gebildet, das durch Hydrolyse in Cu_2O übergeht:

$$2Cu^{\cdot} + 2OH' \rightleftharpoons 2CuOH \longrightarrow Cu_2O + H_2O.$$

Cundall, dessen Versuche nach seinem Tode von Fairgrieve zusammengestellt worden sind, hat die Einwirkung von Schwefelsäure auf Kupfer untersucht (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 105, p. 60). Dänach bildet sich im ersten Stadium der Reaktion Cuprosulfat neben Cuprosulfid. Die Anwesenheit des Cuprosulfates kann dadurch nachgewiesen werden, daß beim Eingießen der Flüssigkeit in viel Wasser ein sehr feiner roter Niederschlag von metallischem Kupfer und Cuprisulfat entsteht. Für den Fortgang der Reaktion geben die Verfasser eine Anzahl von Gleichungen, über deren Zweckmäßigkeit man geteilter Meinung sein kann, da Temperatur, Konzentration der Säure, Beschaffenheit des Kupfers und seine Vorgeschichte von Einfluß auf den Gang der Reaktion sind, und die auftretenden Zwischenprodukte bedingen. Für den gleichen Vorgang hatte Pickering schon früher einen allerdings etwas abweichenden Mechanismus besprochen, wenn auch die Endresultate der beiden Forscher übereinstimmen. Aber solange die Zwischenprodukte, hier handelt es sich um die Sulfide und Sulfate der Cupro- und Cupristufe, nicht einwandfrei nachgewiesen sind und der Zeitpunkt ihres Auftretens **nicht** bestimmt ist, hat das Aufstellen von Zwischengleichungen kaum mehr als spekulativen Wert, und auf ihre Wiedergabe an dieser Stelle kann deshalb verzichtet werden.

Young und Stearn (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 1947) haben versucht, durch direkte Einwirkung von Kupferoxyd auf Kupfersulfatlösung basische Kupfersulfate zu erhalten. Die Zusammensetzung ihrer Verbindungen scheint von der Einwirkungstemperatur nicht, wohl aber von der Konzentration der Lösungen abhängig zu sein. Es scheint sich nicht um bestimmte Verbindungen zu handeln, sondern um Gleichgewichte in Systemen mit den Bestandteilen Kupfersulfat, Kupferoxyd und Wasser. Beim Erhitzen von Kupfersulfat mit Wasser entstehen keine einheitlichen basischen Sulfate, wie die Handbücher (Gmelin-Kraut-Friedheim) angeben.

Die Bemühungen von Dunnicliff und Sudarshan Lal (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 113, p. 718), basische Carbonate des Kupfers mit annähernd konstanter Zusammensetzung zu erhalten, führten zu einem Produkt $2CuCO_3 \cdot 5Cu(OH)_2$. Es entsteht bei ganz bestimmten Bedingungen, doch wird es sich auch hier nicht um eine gut definierte Verbindung handeln.

Vor einigen Jahren hatte L. Moser Kupferperoxyd, CuO_2, dargestellt durch Oxydation von fein verteiltem Kupferoxyd mit hochgrädigem Wasserstoffperoxyd in neutraler Lösung; aber es gelang ihm nicht, ein reines Produkt zu erhalten, da das anwesende Wasser Hydrolyse bewirkt*). L. Moser hat nun einige neue Verfahren zur Darstellung

*) Der Autor nimmt den Vorschlag von Ebler und Krause auf, der dahin geht, die wirklichen Salze des Wasserstoffperoxyds als Peroxyde zu bezeichnen, im Gegensatz zu den Peroxydaten, die als Anlagerungsverbindungen von Hydraten sinngemäß sind.

Digitized by Google

von Kupferperoxyd bekanntgegeben (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 86, p. 380), bei denen eine hydrolytische Einwirkung vermieden wird. Bei Verwendung einer alkoholischen Lösung von $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$, die bei —40 bis 50 Grad mit alkoholischem Kali und Wasserstoffperoxyd versetzt wird, entsteht sofort und ohne Gasentwicklung braunschwarzes Kupferperoxyd, das noch ein Mol Krystallwasser enthält. Zur gleichen Verbindung gelangte er bei der Einwirkung von H_2O_2 auf Kupferhydroxyd bei tiefer Temperatur. Wasserfrei kann Kupferperoxyd erhalten werden, wenn trockenes Kupferhydroxyd bei Kühlung auf den Eispunkt mit einer ätherischen Lösung von Wasserstoffperoxyd verrieben wird. Für den Charakter des Kupferperoxyds als eines echten Peroxyds spricht der Umstand, daß es gelingt, bei einer Temperatur nahe dem Nullpunkt durch sehr verdünnte Säure fast allen aktiven Sauerstoff als Wasserstoffperoxyd abzuspalten. — Die Untersuchungen von Cohen und Heldermann über die allotropen Formen des Kupfers werden besser mit den an anderen zweiwertigen Metallen beschriebenen Erscheinungen im Zusammenhang besprochen.

Da Kupfer und Gold in zwei Wertigkeitsstufen auftreten, ist es im Grunde nicht so leicht einzusehen, warum das beim Silber nicht der Fall ist; das Vorhersagen, welche Höhe die Argentistufe einnehmen sollte, verlangt genaues Abwägen sämtlicher Tatsachen. Als Anzeichen für das Bestehen einer Argentistufe sind einige von Barbieri dargestellte Verbindungen des zweiwertigen Silbers, wie $[Ag(C_5H_5N)_4]S_2O_8$ fast die einzigen Beweisstücke, die zugleich dartun, daß die Beständigkeit der Argentiverbindungen sehr gering ist, da diese erst durch das Einschieben eines Neutralteiles einigermaßen stabilisiert werden. Dennoch haben Scagliarini und Guida (Gazz. chim. ital., Bd. 44, I, p. 547), allerdings erfolglos, versucht, nichtkomplexe Salze der Argentistufe aufzufinden, indem sie sich um die Darstellung eines Argentiarsenats bemühten.

Bissett (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 105, p. 1223) prüfte das System Silber-Silbersulfid auf die Existenz von Verbindungen des Silbers mit Schwefel. Außer dem normalen Sulfid fand er keine anderen Sulfide, auch das in der Literatur beschriebene Ag_4S konnte auf diese Weise nicht festgestellt werden.

Die Meinungsverschiedenheiten über den Charakter des Silbersubfluorides zwischen Sachs und Vanino einerseits und A. Guntz und A. A. Guntz jr., die von L. Wöhler unterstützt werden, anderseits, haben auch in dieser Berichtezeit mehrere Abhandlungen bedingt. Die erstgenannten Forscher stehen nach wie vor auf dem Standpunkt, daß Ag_2F ein Gemenge von Silber, Fluorsilber und hydrolytisch entstandenem Silberoxyd sei (ZS. f. analyt. Ch., Bd. 53, p. 154). Dafür spricht unter anderen Gründen die leichte Zersetzlichkeit in Wasser und der aus ihren Analysen hervorgehende wechselnde Silbergehalt. Demgegenüber betont L. Wöhler (l. c., p. 375) an der Hand seiner Experimente und Analysen nochmals, „daß ein Zweifel nicht nur an der Homogenität der bronzegrünen schönen Krystalle, sondern auch an ihren Eigenschaften einer chemischen Verbindung Ag_2F nicht mehr zulässig sei." Ihrer Bildung entsprechend kann die Verbindung als komplexe mit dem Neutralteil Ag aufgefaßt werden, was Wöhler schon in einer früheren Arbeit dargelegt hatte. Die leichte Zersetzlichkeit mit Wasser steht ebensowenig damit in Widerspruch wie bei den vielen anderen leicht hydrolisierenden Komplexverbindungen. Eine schon früher veröffentlichte Abhandlung (C. r., Bd. 157, p. 997) bringen A. Guntz und A. A. Guntz jr.

Digitized by Google

ausführlicher in den Annales de Chimie, 9. Serie, Bd. 2, p. 101. Sie bestimmten das Existenzdiagramm der Hydrate des Silberfluorides. Wasserhaltige Verbindungen bestehen eine größere Anzahl und sind zum Teil auch von anderer Seite untersucht worden, so von Sachs und Vanino (l. c.), die das Tetra-, Di- und Monohydrat beschreiben. Außer diesen, für die Guntz und Guntz jr. die Bildungs- und Existenzbedingungen angeben, fanden sie noch die Verbindung $3\,AgF \cdot 5\,H_2O$. Beim Trocknen der Hydrate im Vakuum entsteht orangegelbes, wasserfreies AgF, während wieder Sachs und Vanino festgestellt haben, daß auf diese Weise farbloses Silberfluorid nicht erhalten werden kann. Bei 39,5 Grad lösen sich in 100 Wasser 222 g des wasserfreien Salzes; mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit langsam ab. Das Silbersubfluorid bildet sich aus Lösungen von Silberfluorid, deren Konzentration 64,5 Prozent übersteigt, bei allen Reaktionen, welche metallisches Silber liefern, wie Elektrolyse, Einleiten von Wasserstoff, Einlegen von unedleren Metallen usw. Gegenüber Sachs und Vanino betonen auch Guntz und Guntz jr. ihre Auffassung des Silbersubfluorides als chemisch einheitlichen Körper.

Der Vorgang gegenseitiger Reduktion, wie er von Gemischen von Wasserstoffsuperoxyd und Permanganatlösung bekannt ist, findet sich infolge der lockeren Bindung des Sauerstoffs in ausgedehntem Maße auch bei Aurioxyd im Gemisch mit anderen Oxyden, wo die Reaktion bis zu metallischem Gold führt. Lenher veröffentlicht dazu einen Beitrag (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 36, p. 1423), in dem er zeigt, daß vollständige Autoreduktion von Goldverbindungen mit vielen anderen höheren Oxyden eintritt, so mit den Peroxyden des Natriums und der alkalischen Erden, mit Oxyden und Hydroxyden des Mangans, mit Permanganat u. a., und zwar sowohl in saurer wie auch in alkalischer Lösung. Nur in alkalischer Lösung wirken OsO_4, PbO_2, Mennige und die höheren Oxyde von Kobalt und Nickel.

Eine der Grundlagen in der Chemie des Goldes ist bekanntlich die geringe Haftfestigkeit der Elektronen in seinen Ionen, in Verbindung mit dem Auftreten zweier Wertigkeitsstufen:

$$Au^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Au^{\cdot} + \oplus\oplus \rightarrow Au + \oplus\oplus\oplus.$$

Die Untersuchungen in der Stahlbombe bei hohen Drucken und Temperaturen von Morris (l. c., Bd. 40, p. 917) lassen sich an der Hand dieses Schemas zusammenfassen. Auch die Tatsache, daß sich Gold in der Bombe in mit kochender Salzsäure versetztem Goldchlorid löst, fügt sich dem ein. Reines Goldhydroxyd wird durch Wasser bei 322 Grad unter Bildung von metallischem Gold zersetzt. Geringe Mengen anorganischer Salze sind von Einfluß auf den Zersetzungspunkt. — Ein weiterer Gesichtspunkt in der Chemie des Goldes macht sich im Auftreten verhältnismäßig stabiler Komplexverbindungen bemerkbar. So läßt sich die Angabe des genannten Autors, daß Goldchlorid im Wasserdampf ziemlich beständig ist, und bis zur kritischen Temperatur des Wassers erhitzt werden kann, bevor sich Gold ausscheidet, durch die Bildung komplexer Goldchlorwasserstoffsäure erklären, welche sich auch schon unter gewöhnlichen Bedingungen in der wässerigen Lösung des Aurichlorides nachweisen läßt. Ebenfalls mit der Bildung beständigerer Komplexverbindungen hängt die stabilisierende Wirkung zusammen, die Natrium-, Magnesium- und Calciumchlorid auf Goldchlorverbindungen aus-

Digitized by Google

üben und die so beträchtlich werden kann, daß metallisches Gold erst bei Temperaturen über 450 Grad auftritt. Bemerkenswert ist ferner der Einfluß verschiedener Mineralien, die gewissermaßen als Mineralisatoren wirken. Die Anwesenheit von Magnesit bedingt die Ausscheidung von Goldkryställchen auf seiner Oberfläche schon bei 310 Grad; ebenfalls Calcit, doch sind hier die Goldkrystalle von anderem Habitus.

Eine genauere Kenntnis der Beständigkeitsverhältnisse innerhalb des vorhin angeführten Reduktionsschemas verdanken wir Ephraim (Ber., Bd. 52, p. 241). Seine Untersuchungen über den Abbau von Aurichlorid und -bromid zu den entsprechenden Auroverbindungen haben u. a. ergeben, daß das Beständigkeitsgebiet des Aurochlorids in einer Chloratmosphäre unter Atmosphärendruck nur 31 Grad beträgt, und daß Aurochlorid bereits einen Druck von 340 mm zeigt, wenn das Aurichlorid Atmosphärendruck besitzt. Ähnlich verhalten sich die Bromverbindungen. Daraus geht hervor, daß es unmöglich ist, reine Aurohalogenide darzustellen. Der einzige Weg, der zu ihnen führt, geht über die Zersetzung der Auriverbindungen, die sehr vorsichtig geleitet werden und unter Ausschluß von Luft geschehen, wobei aber stets mit der Anwesenheit unveränderter Auriverbindung oder von Gold gerechnet werden muß. Bei dieser Gelegenheit hat derselbe Forscher festgestellt, daß reines, festes Auribromid nur bei der direkten Vereinigung der Elemente erhalten werden kann. Die Angaben der Literatur, daß diese Reaktion zu der Verbindung Au_2Br_4 führt, sind unrichtig.

Aus der umfangreichen Untersuchung über die Stickstoffverbindungen des Goldes von Weitz (Lieb. Ann., Bd. 410, p. 117—222) sei folgendes wiedergegeben: Die Einwirkung von Ammoniak auf Goldchlorwasserstoffsäure verläuft unter Bildung amorpher Niederschläge, welche Gold und Stickstoff sowie wechselnde Mengen von Chlor enthalten und deren wesentlichstes Merkmal ihre Explosivität ist. Das mit überschüssigem Ammoniak gefällte Chloridknallgold ist ein Gemisch zweier Körper, denen im trockenen Zustand die Zusammensetzung $Au_2O_3 \cdot 3\,NH_3$, Sesquiamminaurioxyd und

$$Cl(NH_2)Au \cdot NH \cdot Au(NH_2)Cl,$$

Diamido-imido-diaurichlorid zukommt. In stark salmiakhaltiger Lösung entsteht nur das nicht explosive, einheitliche Diamidogoldchlorid. Diesen Verbindungen wird bei Behandlung mit wässerigem Ammoniak Halogen entzogen, wobei schließlich Sesquiamminoaurihydroxyd $2\,Au(OH)_3 \cdot 3\,NH_3$ entsteht, das beim scharfen Trocknen in das Oxyd $Au_2O_3 \cdot 3\,NH_3$ übergeht. Aus diesem können Monamminaurioxyd $Au_2O_3 \cdot 2\,NH_3$ und Diammintriauroxyd erhalten werden. In Gegenwart von viel Ammonnitrat fällt Ammoniak mit Goldchlorid Tetramminaurinitrat $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3$, solches das Ammoniak sehr fest gebunden hält und bei der gewaltsamen Zersetzung Nitratknallgold liefert.

Zur Erklärung der Explosivität sind die Knallgoldverbindungen schon in ganz verschiedener Weise formuliert worden. Raschig führte 1886 Gründe ins Feld, die gegen eine komplexe Formulierung sprechen, und er brachte seine heute unhaltbare Amidin- und Imidchloridtheorie vor, wonach Substitutionsprodukte des Ammoniaks wesentlich sein sollten. Demgegenüber bemerkt Weitz, daß nicht in erster Linie die Au-N-Bindung für die Explosivität maßgebend ist, sondern die Anwesenheit von Sauerstoff, so daß das Knallgold als Körper erscheint, der ein starkes Oxydationsmittel

Digitized by Google

und einen oxydierbaren Stoff im gleichen Molekül enthält. Ein solches Molekül kann intramolekular verbrennen. $Au_2O_3 \cdot 3\,NH_3$ nach der Gleichung

$$Au_2O_3 \cdot 3\,NH_3 \rightarrow 2\,Au + 3\,H_2O + N_2 + NH_3$$

und ist deshalb anderen Sprengstoffen an die Seite zu stellen. Die Zersetzungswärme wird etwa 150 Cal. betragen. Außerdem tritt die Sauerstoffabgabe des Goldoxydes bei verhältnismäßig tiefer Temperatur ein, so daß die innere Verbrennung schon durch einen kleinen Anstoß ausgelöst wird. Diese Theorie ist aber mit der Annahme komplexer Bindung des Ammoniaks sehr gut vereinbar. Schließlich betrachtet Weitz von diesem Standpunkt aus die anderen explosiven Ammoniakverbindungen der Edelmetalle, worauf hier nur hingewiesen werde.

IV. Die Erdalkalimetalle.

Die Darstellung von Strontiummetall durch Elektrolyse der Strontiumchloridschmelze ergibt wegen der hohen Schmelztemperatur nur geringe Ausbeuten. Die Feststellung von Neumann und Bergve, daß Kalium bis etwa 800 Grad unedler ist als Strontium (siehe Abschnitt Alkalimetalle dieses Berichtes), läßt voraussehen, daß ein den Schmelzpunkt erniedrigender Zusatz von Kaliumchlorid zur $SrCl_2$-Schmelze ohne Einfluß ist auf die Reinheit des ausgeschiedenen Strontiums. Die diesbezüglichen Versuche der genannten Forscher (ZS. f. Elekt. Ch., Bd. 20. p. 187) haben gezeitigt, daß das eutektische Gemisch mit 15,9 Prozent KCl bei 628 Grad, also um 220 Grad tiefer schmilzt als reines Strontiumchlorid. Es war ihnen möglich, daraus mit vorzüglicher Ausbeute Strontiumstangen von 1—2 cm Dicke und bis zu 10 cm Länge zu erhalten.

Riesenfeld und Nottebohm (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 89, p. 405; Bd. 90, p. 371) haben die Peroxyde der Erdalkalimetalle einer Untersuchung unterzogen. Aus wässeriger Lösung kann man diese durch Oxydation der Hydroxyde mit Wasserstoffperoxyd in drei Formen erhalten, wasserfrei, als Oktohydrat und mit zwei Molekülen H_2O_2 an Stelle des Krystallwassers. Bariumperoxyd bildet außerdem ein Dihydrat und „Monoperoxhydrat", $BaO_2 \cdot H_2O_2$*). Wasserfreies Bariumsuperoxyd kann nicht direkt durch Ausfällen aus den Lösungen erhalten werden, da schon wenig unterhalb 100 Grad stets das Oktohydrat ausfällt. Das Strontiumoktohydrat ist bis 50 Grad beständig, beim Calcium kann jedoch das wasserfreie Peroxyd schon wenig über dem Eispunkt erhalten werden. Das hängt wohl mit der Beständigkeit der Peroxyde, also mit der Bindungsenergie des zweiten Sauerstoffatoms zusammen: Bariumperoxyd bildet sich leicht bei hoher Temperatur aus Oxyd und Sauerstoff; schon bedeutend schwerer das Strontiumperoxyd, das nach den Angaben von Fischer und Plötze bei 410 Grad und 95 Atmosphären Druck innerhalb anderthalb Stunden nur zu 15 Prozent entsteht; Calciumoxyd läßt bei diesen Bedingungen gar keine Peroxydbildung erkennen. Die Versuche von Riesenfeld und Nottebohm in der Druckbombe

*) Es ist sehr wünschenswert, daß die Nomenklatur der Verbindungen mit Krystallwassersuperoxyd, die hier „Peroxhydrate" genannt werden, bald geregelt, und daß von den vielen Vorschlägen einer als maßgebend anerkannt wird (siehe auch Abschnitt Kupfer). Ref.

Digitized by Google

zeigen, daß bei 255 Grad der Zersetzungsdruck des Calciumperoxyds größer ist als 190 Atmosphären. Die Anstrengungen zur Darstellung von Calciumperoxyd aus Oxyd und Sauerstoff sind deshalb ganz aussichtslos, dagegen läßt es sich, wie soeben erwähnt, auf nassem Wege erhalten.

Die Zersetzung von Bariumsuperoxyd kann bekanntlich durch gewisse Stoffe wie Wasser, Kupferoxyd u. a. beschleunigt werden. Hedvall (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 104, p. 163) hat festgestellt, daß die Zersetzung auch bei Anwesenheit von Siliciumdioxyd rascher vor sich geht, sehr wahrscheinlich infolge Silikatbildung. Dies ist deshalb interessant, weil dem vorübergehend gebildeten Bariumoxyd eine besonders große Reaktionsfähigkeit zukommt. In neuester Zeit hat Kohlschütter mehrfach auf die Bedeutung der Erscheinungsform der Stoffe aufmerksam gemacht, wonach bei Vorgängen, bei denen aus einem festen Stoff ein chemischer Bestandteil gasförmig entweicht, die ursprüngliche Struktur erhalten bleibt. Infolge der verringerten Masse, die den gleichen Raum beansprucht wie der ursprüngliche Stoff, ist der Rückstand ein Gebilde disperser Natur, also mit vergrößerter Oberfläche und dementsprechend gesteigerter Reaktionsfähigkeit Es ist recht naheliegend, für die Silikatbildung mit Bariumoxyd, die Hedvall sonst erst bei beträchtlich höherer Temperatur konstatieren konnte, eine Erklärung in der angedeuteten Richtung zu suchen.

Brandt (ZS. f. angew. Ch., Bd. 27, p. 242) und Sieverts (ZS. f. Elekt. Ch., Bd. 22, p. 15) berichten über die Absorption von Stickstoff und Wasserstoff durch metallisches Calcium. Die Nitridbildung ist sehr unbedeutend unterhalb 300 Grad, nimmt aber bei einigen Calciumproben zwischen 300 und 440 Grad rasch zu, dann mit steigender Temperatur wieder ab und ist zwischen 600 und 800 Grad gleich Null. Oberhalb des Schmelzpunktes des Calciums tritt neuerdings Absorption ein, bei 900 Grad äußerst lebhaft. Bei der tiefen Temperatur geht die Reaktion nur dann, wenn das Calcium grobes Gefüge aufweist. Bei feinkörnigem Metall tritt sie gar nicht in Erscheinung. Ähnlich sind die Verhältnisse beim Wasserstoff der von den „aktiven" Metallproben nur zwischen 150 und 300 Grad, auf jeden Fall aber oberhalb 600 Grad aufgenommen wird. Sowohl beim Nitrid, als auch beim Hydrid bleiben die ursprünglichen Formen des Calciums erhalten.

Die Darstellung phosphoreszierenden Calciumsulfids beschreibt Breteau (C. r., Bd. 161, p. 732). Die Leuchtkraft des Sulfides wird durch die Zugabe einer Spur Wismut erhöht und hängt außerdem von der Glühtemperatur bei der Herstellung ab. Ohne Einfluß auf die Fluoreszenz ist die Anwesenheit von Natriumchlorid oder Natriumcarbonat, wie von anderer Seite behauptet worden ist. V. Tartar (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 36, p. 495), der die Einwirkung von Schwefel auf Lösungen der Hydroxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle untersucht, fand, daß beim Erwärmen von Calciumhydroxyd mit Schwefel in erster Linie Calciumtetrasulfid, und erst mit einem Überschuß von Schwefel Pentasulfid entsteht. — Die umfangreiche Arbeit von Gallo (Gazz. chim. ital., Bd. 44, I, p. 497) zur Kenntnis des Gipses sei bloß erwähnt, da sie hauptsächlich vom technischen Standpunkt aus Interesse bietet.

Nach den Literaturangaben ist Calciumcarbonat in kochendem Wasser bedeutend löslicher als in kaltem. Cavazzi (l. c., Bd. 47, II, p. 49) hat bei der Nachprüfung der Löslichkeitsverhältnisse nachweisen können, daß die Löslichkeit in heißem Wasser auf der Dissoziation des Carbonats in Calcium-

Digitized by Google

oxyd und Kohlendioxyd beruht. Ihre Grenze ist bedingt durch eine gewisse Menge des ziemlich löslichen und stark alkalischen Oxyds. Beim Magnesiumcarbonat ist der Zerfall beträchtlicher, weil das entstehende Oxyd weniger löslich und eine schwächere Base ist. Bei Zimmertemperatur ist die Bestimmung der Löslichkeit des Calciumcarbonats durch die leicht auftretenden Übersättigungserscheinungen erschwert, besonders, wenn das Carbonat in der Lösung selbst aus Oxyd und Kohlendioxyd entstanden ist.

Hedvall hat die Bildungs- und Zersetzungstemperaturen der Carbonate von Calcium, Strontium, Barium und Magnesium bei Atmosphärendruck durch Aufnahme von Erhitzungs- und Abkühlungskurven neu bestimmt. Bisher sind die Dissoziationsdrucke meist nach der statischen Methode bestimmt worden, so daß die Untersuchungen von Hedvall eine vorzügliche Kontrolle darstellen (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 98, p. 47). Er erhitzt das Carbonat unter fortwährender Bestimmung seiner Temperatur. Ein Haltepunkt in der Temperaturkurve tritt auf für die Zeit der Abspaltung von Kohlendioxyd. Dieser Punkt entspricht der Dissoziationstemperatur für Atmosphärendruck. In der Abkühlungskurve sollte ein gleichliegender Haltepunkt auftreten während der Aufnahme von Kohlendioxyd; allein sehr oft tritt er nicht in Erscheinung, und zwar deshalb, weil die Feuerschwindung beim Erhitzen die Reaktion beim Abkühlen zum größten Teil verhindert. Die erhaltenen Gleichgewichtstemperaturen für den Druck p = 1 Atm. liegen bei den genannten Carbonaten innerhalb der Fehlergrenzen der nach der statischen Methode bestimmten Werte.

Die beiden folgenden Arbeiten sind von Interesse für die mineralogische Chemie. H. Bassett jr. (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 111, p. 620) hat die basischen Calciumphosphate des Systems $CaO + P_2O_5 + H_2O$ untersucht, die in dem Gebiet liegen, das durch die festen Phasen Calciumoxyd und Dicalciumphosphat begrenzt wird. Im Gleichgewicht mit Wasser gibt es nur zwei stärker basische Verbindungen als Dicalciumphosphat, das Tricalciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$ und den Hydroxyapatit $(Ca_3(PO_4)_2)_3 \cdot Ca(OH)_2$. Dieser ist in schwach saurer, in neutraler und in alkalischer Lösung beständig und wahrscheinlich das einzige Calciumphosphat, das dauernd im Boden zu existieren vermag. Aus der Untersuchung von Campbell (Journ. of Ind. and Engin. Ch., Bd. 9, p. 943) über das Tricalciumaluminat ergibt sich, daß dieses nicht als eine stabile Phase angesehen werden darf, sondern als eine metastabile Lösung von Calciumoxyd in $5\,CaO \cdot 3\,Al_2O_3$.

Im Anschluß an die Besprechung der Abhandlungen über die Erdalkalimetalle folgen einige Arbeiten zur Chemie des Radiums und der Radioelemente. Vor allem sei hingewiesen auf den zusammenfassenden Bericht von Paneth über die chemischen Reaktionen der Radioelemente (Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik, Bd. 11, p. 451), der zu folgenden Schlußfolgerungen führt:

„Die Radioaktivität eines Elements ist ohne Einfluß auf seinen chemischen Charakter.

„Es gibt Elemente, die sich durch ihre radioaktiven Eigenschaften und ihr Atomgewicht unterscheiden, und deren Atome einander trotzdem in allen chemischen und elektrochemischen Vorgängen so vollständig vertreten können, daß man ein Gemisch beider chemisch wie einen einheitlichen Stoff von mittlerem Atomgewicht betrachten kann.

Digitized by Google

„Der chemische Charakter eines Elementes kommt auch in äußerst verdünnten Lösungen noch klar zum Vorschein; nicht Isomorphie, sondern Schwerlöslichkeit der analogen Verbindung ist hier in erster Linie für das Mitausfallen mit einem Niederschlag bestimmend. Adsorptionseinflüsse sind von großer Bedeutung, da sie aber auf der Wirkung derselben chemischen Valenzen beruhen, die für die Bildung von Niederschlägen maßgebend sind, verwirren sie nicht die chemische Definiertheit, sondern fördern sie im Gegenteil.

„Die elektrochemische Zersetzungsspannung behält auch für extrem verdünnte Lösungen Bedeutung."

Die Löslichkeit von reinem Radiumsulfat ist von Lind, Underwood und Whittemore (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 40, p. 465) bestimmt worden zu $2{,}1 \cdot 10^{-8}$ g. Sie ist etwa 110mal geringer als die von Bariumsulfat und ziemlich unabhängig von einem Säureüberschuß, solange dieser nicht mehr als 50 Prozent beträgt. Zur Trennung von Radium und Barium ist der Elektro-Osmose Akt.-Ges. ein Verfahren geschützt worden (D.R.P. Nr. 311260), das auf der Desadsorption von an Kolloide adsorbierten Barium- und Radiumverbindungen durch auswählende Elektrolyte beruht. Eine Braunstein-Radium-Barium-Adsorption enthält z. B. nach Behandeln mit einer Aluminiumchloridlösung noch 12,5 Prozent des vorhandenen Radiums und 88,4 Prozent des Bariums. Auf andere Arbeiten aus diesem Gebiet einzugehen, wie über isotope Elemente usw., ist hier nicht der Ort.

V. Beryllium und Magnesium; Zink, Cadmium und Quecksilber.

Beryllium ist lange Zeit nur sehr mangelhaft bekannt gewesen, und es ist besonders Fichter und seinen Mitarbeitern zu verdanken, daß in den letzten Jahren seine Chemie beträchtlich erweitert und richtiggestellt werden konnte. Einer seiner Mitarbeiter, Oesterheld, hat den Schmelzpunkt des Metalls, der von Fichter durch Eingabelung auf 1280 + 20 Grad geschätzt worden war, direkt bestimmt und den Wert von 1278 + 5 Grad gefunden. Die Schmelzwärme, nach der für die Metalle ohne Umwandlungspunkte meistens gültigen Regel von Crompton

$$\frac{\text{Atomgewicht} \times \text{Schmelzwärme}}{\text{absolute Schmelztemperatur}} = 2$$

berechnet, besitzt den außerordentlich hohen Wert von 341 cal/g; damit kommt dem Beryllium die weitaus größte Schmelzwärme zu (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 97, p. 1). Im Tammannschen Laboratorium hat derselbe Autor sodann eine Reihe von Legierungen des Berylliums untersucht (l. c., p. 6). Vollkommen mischbar ist es in den binären Schmelzen mit Aluminium, Kupfer, Silber und Eisen, nicht mischbar ist es mit Magnesium. Mit Kupfer wurden die Verbindungen Cu_2Be und $CuBe_3$ erhalten, sowie vier Reihen von Mischkrystallen. Mit Silber und Aluminium bildet es keine Verbindungen, aber Mischkrystalle bei sehr berylliumreichen Legierungen. Mit Eisen konnte eine Verbindung, wahrscheinlich $FeBe_2$ nachgewiesen werden. Kohlenstoff reagiert leicht mit geschmolzenem Beryllium unter quantitativer Bildung von Berylliumcarbid. Im Verhalten gegen Metalle zeigt Beryllium große Analogie mit Silicium.

Digitized by Google

Dagegen zeigen die Reaktionen mit Stickstoff ähnliche Züge wie die des Aluminiums. Fichter und Brunner (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 93, p. 86) berichten, daß die Bildung von Berylliumnitrid aus den Elementen bei 1000—1100 Grad mit brauchbarer Geschwindigkeit vor sich geht. Doch erhält man auf diese Weise nur schwer ein reines Produkt, da die Nitridschicht bald vor weiterer Einwirkung schützt; Beryllium läßt sich nur schwer pulvern, leichter schon das Nitrid und deshalb ist es nur durch abwechselndes Pulvern der Reaktionsmasse und Erhitzen mit Stickstoff möglich gewesen, ein zur Hauptsache aus Berylliumnitrid bestehendes Gemenge zu erhalten. Ein weiterer Übelstand liegt in der großen Oxydierbarkeit des erhitzten Metalls; schon Spuren von Sauerstoff genügen, um die blanke Metallfläche mit einer Oxydschicht zu überziehen, die die Einwirkung von Stickstoff verhindern kann. Deshalb sind die Forscher dazu übergegangen, die Nitridbildung mit Ammoniak vorzunehmen, das bei 1000 Grad größtenteils in seine Bestandteile zerfallen ist. Es wäre zwar zu vermuten gewesen, daß auch Verbindungen entstehen, die Stickstoff und Wasserstoff zugleich enthalten, ähnlich den Verbindungen, die Dafert und Miklaus mit Alkali- und Erdalkalimetallen erhalten haben. Doch zeigte die weitere Untersuchung, daß solche Verbindungen nur mit Metallen erhalten werden, die zu Hydridbildung befähigt sind. Nach achtmaligem Erhitzen mit Ammoniak und Pulvern konnte 93,7prozentiges Be_3N_2 erhalten werden, in dem weder Amid- noch Imidverbindungen nachweisbar waren. Beim raschen Erhitzen schmilzt Berylliumnitrid bei 2000 Grad; es ist weniger beständig als Aluminiumnitrid in siedendem Wasser, in verdünnten Säuren und konzentriertem Alkali. Bemerkenswert ist das Verhältnis in den Beständigkeiten von Berylliumnitrid- und Carbid: Wird Carbid mit Stickstoff oder Ammoniak erhitzt, so wird aller Kohlenstoff abgeschieden, und es ist deshalb auch verständlich, daß bei 1900 Grad ein Gemisch von Berylliumoxyd mit Kohle Stickstoff unter Nitridbildung aufnimmt. Die Analyse ergibt keinen Anhaltspunkt für die Anwesenheit von Cyanid oder Cyanamid.

Durch fortschreitende Entwässerung konnte Taboury (C. r., Bd. 159, p. 180), ausgehend vom Tetrahydrat des Berylliumsulfates, die Existenz von Di- und Monohydrat feststellen, und wahrscheinlich auch die eines Halbhydrates. Saure Sulfate konnte er nicht erhalten, obschon andere Metalle der gleichen Gruppen solche besitzen.

Vanadate des Berylliums lassen sich nach Brinton nicht durch Vermischen von Vanadat- und Berylliumsalzlösungen darstellen (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 2361), wohl aber gelang es ihm, das Tetrahydrat des Metavanadates durch Kochen von Vanadinpentoxyd und Berylliumhydroxyd mit Wasser und Ausfällen in Alkohol zu erhalten. Die gelben Krystallwürfel verlieren ihr Wasser über Schwefelsäure nur langsam. Acetat und Oxalat des Berylliums sind von Wirth (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 87, p. 8) untersucht worden. Das sog. basische Acetat, $Be_4O(CH_3COO)_6$, löst sich in Wasser unter Zersetzung; unzersetzt und in erheblicher Menge löslich ist es jedoch in Chloroform, Nitrobenzol, Aceton u. a. Das Oxalat des Berylliums ist in Wasser sehr leicht löslich und stimmt mit dem Verhalten des Aluminiumoxalats überein. Die oft beobachtete Diagonalverbindung in den Eigenschaften vom ersten Element einer Gruppe nach dem zweiten der nächsten Gruppe macht sich auch hier bemerkbar und ist ein wesentlicher Zug in der Chemie dieser Elemente. Die Reindarstellung von Berylliumoxalat gelingt erst

Digitized by Google

durch wiederholtes Umkrystallisieren der aus Hydroxyd und Oxalsäure erhaltenen Präparate. Die Löslichkeit in Wasser wird durch freie Oxalsäure erhöht, was auf Komplexbildung hinweist. In der Tat konnte Rosenheim Salze der Säure $Be(C_2O_4H)_2$ darstellen, wie Ammoniumberylliumoxalat $(NH_4)_2[Be(C_2O_4)_2]$.

Von den Sulfiden der zweiten Gruppe des periodischen Systems sind außer Zinksulfid die Sulfide der Erdalkalien bei Anwesenheit geringer Mengen von Fremdstoffen befähigt, nach vorangegangener Belichtung im Dunkeln nachzuleuchten. Es ist Tiede (Ber., Bd. 49, p. 1745) gelungen, beim Magnesiumsulfid eine, wenn auch nur schwache Fluoreszenz nachzuweisen. Bis jetzt war dies nicht gelungen, wohl wegen der Schwierigkeit der Darstellung reinen Magnesiumsulfids. Durch Überleiten von Schwefelwasserstoff über hocherhitztes Magnesiumsulfat kann das Sulfid nicht erhalten werden, entgegen den Angaben von Mourlot, sondern es führt nur die direkte Synthese dem Ziele näher, wie schon früher Reichel gefunden hatte. Das so erhaltene Rohsulfid enthält noch bedeutende Mengen Magnesium, und erst Tiede hat Wege zur Entfernung des Metallüberschusses gewiesen. Einmal benutzt er die Eigenschaft des großen Sublimationsdruckes des Magnesiums im Hochvakuum bei 6—700 Grad. Sodann gestattet die Unempfindlichkeit des schon an feuchter Luft unbeständigen Magnesiumsulfids gegen absoluten Äther — dies ist das günstigere Verfahren (D.R.P. Nr. 298321) — die Entfernung des Magnesiums mittelst der Grignardschen Reaktion. Ferner weist er auf die Möglichkeit hin, mit Hilfe des zwischen Magnesiumelektroden brennenden Lichtbogens reines Magnesiumsulfid darzustellen.

Die Bemühungen zur Verwertung des in der Kaliindustrie in ungeheuren Mengen geförderten wasserhaltigen Magnesiumchlorids haben K. A. Hofmann und seine Mitarbeiter zu interessanten Untersuchungen angeregt. Mit Quoos und Schneider (Ber., Bd. 47, p. 1991) hat er gefunden, daß Magnesiumchlorid-Hexahydrat befähigt ist, eine Reihe von technisch wichtigen Oxydationsverfahren sehr wesentlich zu begünstigen. Insbesondere werden Chlorate, Nitrate und Nitrite befähigt, ihre oxydierende Wirkung bei auffallend niederer Temperatur zu entfalten. So verläuft die Anthrachinonbildung aus Anthracen mit Natronsalpeter bei Anwesenheit von $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ schon bei 130—150 Grad, während ohne Beschleuniger die Reaktion selbst bei 330 Grad noch nicht ausgelöst wird. Die Bildung von Anilinschwarz aus salzsaurem Anilin und Chlorat erfolgt quantitativ bei 90 Grad; der Parallelversuch ohne Magnesiumchlorid liefert in derselben Zeit weniger als den sechzehnten Teil. Von einer großen Zahl von Anwendungsmöglichkeiten seien nur diese beiden erwähnt. Worauf die Beschleunigung beruht, konnte noch nicht genau ermittelt werden. Die angestellten Versuche beweisen, daß sie weder auf das Magnesium- noch auf das Chlorion zurückzuführen ist, und daß auch eine hydrolytische Spaltung des $MgCl_2$ nicht in Frage kommt. Es ist aber wahrscheinlich, daß der Neutralteil $MgCl_2$ die Aktivierung der sauerstoffliefernden Verbindung bewirkt, und es ist anzunehmen, daß die an der Reaktion beteiligten Stoffe reaktionsfähige Komplexe bilden. Es sind auch sonst bei den Magnesiumsalzen vielfache Anzeichen vorhanden, die auf das Bestreben zur Komplexbildung hinweisen; z. B. die enorme Fähigkeit, Wasser zu binden und Doppelsalze zu liefern, sowie die Löslichkeit und das Bindungsvermögen mit zahlreichen organischen Stoffen.

Digitized by Google

Andere bemerkenswerte Eigenschaften des Magnesiumchlorids hat K. A. Hofmann mit Höschele aufgefunden (Ber., Bd. 47, p. 238; Bd. 48, p. 20): Das wasserfreie Chlorid ist ein vortreffliches Lösungs- und Krystallisationsmittel für manche Oxyde. Die Schmelze löst viele Metalloxyde auf und scheidet sie nach dem Erkalten krystallisiert wieder aus. Mit anderen Oxyden und besonders mit Sulfaten geht die Magnesiumchloridschmelze Verbindungen ein. So ist das in der Natur vorkommende Magnesiumferrit, $Mg(FeO_2)_2$, aus der Gruppe der Spinelle in gut ausgebildeten dunkelbraunen Oktaederchen erhältlich. Aus Cersulfat entsteht in der Schmelze krystallisiertes Cerdioxyd, das durch den prachtvollen Glanz seiner farblosen regulären Krystalle auffällt, die bei oberflächlicher Betrachtung an Diamanten erinnern. Cerdioxyd nimmt in der Schmelze die üblichen Färbemittel nicht auf, ist aber befähigt, mit anderen seltenen Erden gefärbte Krystalle zu bilden; die mit Erbiumoxyd sind lichtrosa gefärbt, die mit Praseodymoxyd glänzend rotgelb bis tiefrot. Wahrscheinlich beruht die Färbung hier nicht auf der Bildung einer Verbindung, sondern auf der Anwesenheit von isomorphen Mischungen. Mit den Oxyden und Sulfaten der gefärbten seltenen Erden können aus der Magnesiumchloridschmelze Oxychloride erhalten werden, die spektroskopisch untersucht worden sind. Eine tiefblaue Färbung entsteht beim längeren Schmelzen von Uranylsulfat mit Cersulfat bei Anwesenheit von viel Magnesiumchlorid. Die Färbung ist so tief, daß sie nicht durch bloße Mischung erklärt werden kann. Die Autoren besprechen verschiedene Gründe für den konstitutiven Charakter der Farbe, die also auf der Bildung einer Verbindung zwischen Cer- und Uranoxyd beruhen würde. Für beide Bestandteile konnte nachgewiesen werden, daß sie der vierwertigen Stufe angehören. In Sinnähnlichkeit mit anderen tiefgefärbten Verbindungen glauben die Forscher, daß die Färbung durch einen oszillierenden Wechsel der Oxydationsstufe erklärbar ist; die Zahl der Ceratome reicht gerade hin, um innerhalb des Moleküls den Wechsel von vierwertigem zu sechswertigem Uran zu ermöglichen:

$$Ce^{IV}Ce^{IV}O_6U^{IV} \rightleftarrows Ce^{III}Ce^{III}O_6U^{VI}.$$

Schließlich bilden sich in der Schmelze von Magnesiumchlorid mit Kobalt- und Nickelsalzen Magnesiarot und Magnesiagrün, Substanzen, die auch von Hedvall eingehend untersucht worden sind, und die im Zusammenhang mit anderen Arbeiten beim Kobalt besprochen werden sollen. Außerdem sei darauf hingewiesen, daß in den Abhandlungen von K. A. Hofmann noch eine große Zahl anderer Einwirkungsprodukte der Magnesiumschmelze erwähnt werden, die hier nicht alle aufgezählt werden können.

Die Löslichkeit des Zinks in verdünnten Säuren ist bekanntlich abhängig von der Anwesenheit kleiner Mengen von Fremdmetallen und wird dann durch die Bildung von „Lokalelementen" erklärt. Die Lösungsgeschwindigkeit sollte demnach in Abhängigkeit stehen von der E. K. des Elementes Zn/Säure/Fremdmetall. Centnerszwer hat bei neuen Versuchen (ZS. f. phys. Ch., Bd. 92, p. 563) Abweichungen von dieser Theorie aufgefunden: Die gewöhnlichen Verunreinigungen des Zinks, Arsen, Blei und Cadmium bewirken merkwürdigerweise keine Vergrößerung der Lösungsgeschwindigkeit. Dagegen wirken schon geringste Mengen von Nickel, Platin und Gold sehr günstig. Die Untersuchung führt zur Wahrscheinlichkeit, daß absolut reines Zink von starken Säuren mittlerer Kor-

Digitized by Google

zentration gar nicht angegriffen wird. Der Berichterstatter möchte auch hier wieder darauf aufmerksam machen, daß die Vorgeschichte des Metalls oder der Legierung mitberücksichtigt werden sollte, wenn es auf die Vergleichbarkeit der Versuche ankommt, in dem Falle etwa die Gießtemperatur, die Abkühlungsgeschwindigkeit, die mechanische Bearbeitung, alles Faktoren, von denen die schließliche Struktur, also die Erscheinungsform, und eng damit verbunden, die Reaktionsfähigkeit abhängig sind. Daß gerade beim Zink solche Einflüsse vorhanden sind, zeigt eine Untersuchung von Fraenkel von neuem (ZS. f. Elekt. Ch., Bd. 23, p. 302), der Studien über die Rekrystallisation von Zinkstäben und -drähten vorgenommen, und dabei festgestellt hat, daß bei einigen Metallproben beim Erwärmen bis nahe unter den Schmelzpunkt eine deutliche Rekrystallisation eintritt, während andere Proben dazu gar keine Neigung zeigen.

Die Frage nach der Existenz eines Zinkperoxyds ist schon vielfach besprochen worden, doch ist sie noch immer nicht in eindeutiger Weise aufgeklärt. Riesenfeld und Nottebohm (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 90, p. 150) haben im Anschluß an ihre Untersuchung der Peroxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle vergeblich versucht, reines Zinkperoxyd darzustellen. Sie konnten aber festlegen, daß ein Zinkperoxyd existiert, lassen es aber unentschieden, ob das Wasser, das sich ohne Zersetzung ihres recht labilen Produktes nicht entfernen läßt, mechanisch oder konstitutionell gebunden ist. Über diesen Punkt berichtet Sjöström (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 100, p. 237) und zwar im Sinne der letztgenannten Ansicht. Er glaubt, daß man mit einer ziemlich großen Anzahl von Verbindungen zu rechnen hat, die als Umsetzungsprodukte zwischen Zinkhydroxyd in verschiedenen Hydratationsstufen und Wasserstoffsuperoxyd auftreten. Diese Verbindungen sollen zwei Reihen angehören

$$Zn\begin{matrix}OOH\\OH\end{matrix} \quad \text{bzw.} \quad Zn_2O\begin{matrix}OOH\\OH\end{matrix} \quad \text{und} \quad Zn_2O\begin{matrix}OOH\\OOH\end{matrix}$$

Er faßt die Verbindungen auf als Gemische von Zinksalzen des Wasserstoffsuperoxyds, wobei dieses als einbasische Säure wirkt. Die Reindarstellung einer einzelnen Verbindung ist auch ihm nicht gelungen, und er bezweifelt, daß sie je rein erhalten werden können.

Hildebrand und Bowers (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 785) haben die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Zinkate untersucht. Aus der Arbeit geht hervor, daß bei Anwesenheit eines Überschusses von Halogenwasserstoffsäure in der Lösung eine schwache Säure von der Art $HZnCl_3$ anzunehmen sei.

Die Abhandlung von Allen und Crenshaw (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 90, p. 107) über Entstehung und Existenzbedingungen von Markasit (FeS_2) und Wurtzit (ZnS) bietet hauptsächlich Interesse im Hinblick auf die Mineralogie, wogegen die Untersuchung von Elizabeth Mac Dougall, Steward und Wright (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 111, p. 663) von Bedeutung ist für die technische Darstellung von fluoreszierendem Zinksulfid.

An dieser Stelle seien die „Physikalisch-chemischen Studien" an Cadmium, Zink, Kupfer und Blei von Cohen und Heldermann kurz erwähnt (ZS. f. phys. Ch., Bd. 87, p. 409, 419, 426; Bd. 89, p. 493, 638, 728, 733, 742).

Digitized by Google

Durch pyknometrische und dilatometrische Messungen haben die beiden Forscher gefunden, daß die genannten Metalle in mehreren allotropen Modifikationen vorkommen, und zwar befinden sie sich bei gewöhnlicher Temperatur in einem metastabilen Zustand. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist meist äußerst langsam, aber in hohem Maße von der Vorgeschichte des Metalles abhängig. Bei der Trägheit der Umwandlung läßt sich die Temperatur, bei welcher der Übergang von der einen zur anderen Modifikation stattfinden sollte, nicht ohne weiteres bestimmen. Es gelang aber, durch längeres Erwärmen des Metalls in Gegenwart seines Sulfates über die Umwandlungstemperatur und nachfolgendes Abschrecken, die Hemmungen großenteils zu beheben, so daß Umwandlungspunkte ermittelt werden konnten. Die Feststellung der Instabilität dieser Metalle bei Zimmertemperatur klärt einige Erscheinungen auf, verlangt aber anderseits eine Neubestimmung fast sämtlicher physikalischen Konstanten der stabilen Modifikation, da die jetzigen Zahlen sich auf ein Gemisch mehrerer Modifikationen beziehen. Auf die verschiedenen Einwände (Arpi, ZS. f. anorg. Ch., Bd. 88, p. 237; Getmann, Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 39, p. 1806) und ihre Beantwortung (Cohen, J. Am. Chem. Soc., Bd. 40, p. 1149) kann hier nicht eingetreten werden.

Der Reaktionsvorgang bei der Fällung von Mercurisalzen mit Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung ist von Franceschi (Boll. Chim. Farm., Bd. 55, p. 481; Bd. 57, p. 221) studiert worden. Bei Zugabe von wenig Schwefelwasserstoff werden Quecksilberbromid und -jodid unter Abscheidung von Schwefel zu Mercuroverbindungen reduziert. Mit etwas mehr H_2S entstehen Zwischenprodukte wie $2\,HgS \cdot HgBr_2$ und erst mit einem Überschuß des Fällungsmittels erhält man das normale Sulfid. Nach Christensen (Ber. D. Pharm. Ges., Bd. 26, p. 261) wird farbloses Ammonsulfid beim Stehen über frischgefälltem Quecksilbersulfid gelb; es wird also aus dem Sulfid Schwefel abgespalten, und der Rückstand besteht aus einem Gemenge von Sulfid und Quecksilber. Im Prinzip handelt es sich auch bei diesem Vorgang um eine „Reduktion" der Mercuriverbindung nach dem bekannten allgemeinen Schema $Hg'' + Hg = (Hg_2)''$, letzten Endes also um eine Komplexbildung, auf die neuerdings Linhart und Adams (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 39, p. 948) wieder hingewiesen haben. Wenn Christensen ein Gemenge von Sulfid und Quecksilber aufgefunden hat, so ist es doch nicht ausgeschlossen, daß es sich um die dem Mercurosulfid entsprechende komplexe Verbindung handelt.

Eine Verbindung, zu deren Darstellung schon mehrmals Versuche erfolglos unternommen worden sind, ist das wasserfreie Mercurifluorid. Ruff und Bahlau (Ber., Bd. 51, p. 1752) haben kürzlich drei Verfahren zu seiner Darstellung bekanntgegeben, von denen sich aber nur das erste zur Herstellung größerer Mengen eignet. Es beruht auf dem Erhitzen von Mercurofluorid im Chlorstrom. Innerhalb einiger Stunden nimmt das Fluorür bei 120 Grad soviel Chlor auf, als es der Verbindung HgClF entspricht. Das Mercurichlorofluorid zerfällt beim Erhitzen in Chlorid und Fluorid und im Stickstoffstrom läßt sich ersteres bei 250 Grad rasch wegsublimieren. Der Gesamtvorgang ist durch die Gleichung

$$Hg_2F_2 + Cl_2 = HgF_2 + HgCl_2$$

wiedergegeben. Etwas weniger gut sind die Ausbeuten bei Verwendung von

Digitized by Google

Brom, weil das Bromofluorid bedeutend beständiger ist als das Chlorofluorid und erst bei 400 Grad zersetzt wird, bei einer Temperatur, bei der das Mercurifluorid bereits einen merklichen Dampfdruck besitzt. Das dritte Verfahren beruht auf der Zersetzung des Fluorürs bei niederem Druck. Bei 450 Grad und 10 mm Druck beträgt die Ausbeute jedoch nur etwa 50 Prozent. Das Mercurifluorid ist in völlig reiner Form weiß. Sein Schmelzpunkt liegt bei 645 Grad. Gegenüber dem des Chlorids mit 277 Grad liegt er außerordentlich hoch. Dampfdruck und Siedetemperatur konnten wegen der Angreifbarkeit der Gefäße nicht genau ermittelt werden. Die Verbindung ist außerordentlich empfindlich gegenüber Wasser. Die Hydrolyse geht über Oxyfluorid und führt bis zu Quecksilberoxyd. In starker wässeriger Flußsäure löst sich das Fluorid und nach dem Eindampfen krystallisiert das bereits bekannte Mercurifluorid-Dihydrat aus. Werden fein zerteilte Metalle mit HgF_2 rasch erhitzt, so erhält man die betreffenden Metallfluoride leicht in reiner Form.

Nachfolgend noch einige Arbeiten mehr physikalisch-chemischer Art über Quecksilberverbindungen:

Smiths und Calvert (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 801) bestimmten den Dissoziationsdruck von Mercurochlorid und fanden den Atmosphärendruck bei 383,7 Grad erreicht. Linhart (l. c., Bd. 37, p. 258) hat den Polymerisationsgrad von Mercurichlorid in wässeriger Lösung untersucht. In Benzol löst sich $HgCl_2$ ohne Assoziation. Deshalb konnte die Aufgabe durch Bestimmung der Verteilung des Salzes in beiden Phasen gelöst werden. Aus den Versuchsdaten folgt, daß zwischen 0 und 100 Grad in wässeriger Lösung nur der Komplex $Hg \cdot HgCl_4$ existiert, und zwar bei allen Konzentrationen.

An der Hand von Gleichgewichtsdiagrammen bespricht Smits (ZS. f. phys. Ch., Bd. 92, p. 345), zum Teil mit Bokhorst (l. c., Bd. 89, p. 365, 374) die Allotropie von Quecksilberjodid. Oberhalb 127 Grad wandelt sich die rote rhombische Form in die gelbe tetragonale um, aber bei weiterem Erhitzen bis 255 Grad verschiebt sich das Gleichgewicht sehr merkbar wieder nach der roten Form, aber ohne daß dabei eine Veränderung der Krystallform auftritt. In der Schmelze ist dann überwiegend die rote Form vorhanden. Auf die Besprechung der Gleichgewichtsbedingungen für dieses an anderen Stoffen noch kaum beobachtete Verhalten muß an dieser Stelle verzichtet werden.

VI. Bor und Aluminium; Gallium, Indium, Thallium.

Zur Darstellung von amorphem Bor bemerkt Rames Chandra Ray (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 105, p. 2162), daß das magnesiathermische Verfahren kein reines Produkt liefert, sondern daß es stets erhebliche Mengen von Sauerstoff enthält, wohl als Lösung eines niederen Boroxyds und des Magnesiumoxyds in amorphem Bor. Außerdem ist ein Teil des Bors als Borid an Magnesium gebunden. Die Darstellung von Magnesiumborid, Mg_3B_2 gelingt leicht durch Erhitzen von amorphem Bor mit Magnesium in einer Wasserstoffatmosphäre. Krystallisiertes Bor wirkt auf Magnesium nicht ein. Kroll (Diss., 1916, Techn. Hochschule Berlin) bespricht einige Darstellungsmethoden des amorphen Bors durch Metallreduktion. Fast stets bilden sich nur schwer entfernbare Nebenverbindungen. Das reinste Bor kann erhalten

Digitized by Google

werden durch Reduktion des Chlorids mit Wasserstoff im Hochspannungslichtbogen.

In einer großangelegten Untersuchung über die Hydride einiger Nichtmetalle, über die in früheren Fortschrittsberichten jeweilen referiert worden ist, haben Stock und seine Mitarbeiter gefunden, daß beim Bor die einfachste Wasserstoffverbindung BH_3 nicht zu existieren scheint, sondern nur solche Verbindungen, die mehr als ein Atom Bor im Molekül besitzen, und von denen die einfachsten B_2H_6 und B_4H_{10} sind. Für diese, dem Äthan und Butan entsprechenden Hydride kann die Dreiwertigkeit des Bors, die ihm nach seiner Stellung im periodischen System zukommt, nicht in Frage kommen (Ber., Bd. 47, p. 3115). Nach der Bodländer-Abeggschen Regel, nach welcher die Summe der positiven und negativen Höchstwertigkeit eines Elementes acht betragen soll, wäre zu prüfen, ob die Annahme fünfwertigen Bors den Verhältnissen gerecht wird. Wenn auch diese Annahme schon mehrmals erörtert worden ist, so liegt dennoch kein Grund vor, hier ihre Zulässigkeit zu bejahen. Zulässiger als die Abegg-Bodländersche Regel scheint sich der schon beim Beryllium erwähnte Zusammenhang zwischen dem ersten Element einer Gruppe und dem zweiten der nächsten zu erweisen, in dem Falle also die Analogie mit dem vierwertigen Silicium. Die Annahme vierwertigen Bors in seinen Wasserstoffverbindungen suchte Stock mit Kuß und Prieß (l. c.) durch Überführung der Hydride in die Halogenide zu stützen. Die Substitutionsprodukte lassen sich durch die beiden Formeln $B_2H_xX_{6-x}$ und BH_yX_{3-y} zusammenfassen. Mit einer hinreichenden Menge Halogen entsteht aus B_2H_6 Trihalogenid und nicht etwa B_2X_6. Mit wenig Halogen bilden sich nicht mittelsubstituierte Produkte, sondern vor allem BX_3 und B_2H_5X In keinem Falle aber fanden sich Andeutungen für das Bestehen von BHX_2 oder BH_2X. Auch scheinen $B_2H_4X_2$, $B_2H_3X_3$ und $B_2H_2X_4$ nicht existenzfähig zu sein. Aus diesen Untersuchungen darf wohl entnommen werden, daß Analogie zwischen Bor und Silicium oder Kohlenstoff vorhanden ist für die Wasserstoffverbindungen, daß aber die Halogenverbindungen sich so verhalten, wie es für ein Element der dritten Gruppe zu erwarten ist. Es ist nun ganz natürlich, daß die Halogensubstitutionsprodukte des B_2H_6 äußerst unbeständig sind, da sie zugleich drei- und vierwertiges Bor verlangen, und daß sie in die beständigeren Halogenverbindungen des dreiwertigen und in die Hydride des vierwertigen Bors zerfallen.

In einer weiteren Abhandlung von Stock und Kuß (l. c., p. 810) werden die Umsetzungen zwischen gasförmigen Borwasserstoffen und Alkali besprochen. B_4H_{10} und auch B_2H_6 werden durch wässerige Kali- oder Natronlauge gelöst; aus der Lösung entwickelt sich allmählich — sofort beim Ansäuren — das elffache des Volumens des Borwasserstoffes an Wasserstoff und die Lösung enthält schließlich Borat. Mit beiden Borwasserstoffen entsteht das gleiche Endprodukt, aber die größere Empfindlichkeit des B_2H_6 gegen Wasser bewirkt Nebenreaktionen, die mit B_4H_{10} nicht auftreten. Die Forscher vermuteten, daß beim Lösen des Borwasserstoffes in Alkali ein Hypoborat entsteht, bei dessen Zersetzung dann der Wasserstoff frei wird. Es ist ihnen in der Tat gelungen, Hypoborate in krystallinischer Form durch Einwirkung von überschüssigem B_4H_{10} auf festes Alkalihydroxyd zu isolieren. Das Kaliumhypoborat entspricht der Formel $KO \cdot BH_3$ und ist entstanden zu denken nach

$$B_4H_{10} + 4\,KOH \rightarrow 4\,KO \cdot BH_3 + H_2.$$

Digitized by Google

Kaliumhypoborat zerfließt an der Luft zu einer langsam Wasserstoff abgebenden Flüssigkeit, ist aber bei Ausschluß von Feuchtigkeit beständig. Die wässerige Lösung hält sich bei Null Grad einige Stunden unverändert. Mit Säuren, selbst mit Essigsäure, wird das Salz leicht zersetzt gemäß

$$2\,KO\cdot BH_3 + 2\,HCl + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,H_3BO_3 + 2\,KCl + 5\,H_2.$$

Die wässerige Lösung wirkt infolge der starken Hydrolyse einerseits wie Alkali, anderseits außerordentlich stark reduzierend, ähnlich wie Hypophosphitlösungen. Bemerkenswert ist das Verhalten gegenüber Kupfer- und Nickelsalzen. Mit Kupfersulfat entsteht ein dunkelbrauner unbeständiger Niederschlag von CuH_2. Aus Nickelsalz fällt ein schwarzes unlösliches Nickelborid, für das die Formel Ni_2B sichergestellt wurde. In trockenem Zustande ist es so stark oxydierbar, daß es, an die Luft gebracht, sofort aufglüht. Seltsam verhält sich Kaliumhypoborat beim Erhitzen. Bei 400—450 Grad gibt es im Vakuum Wasserstoff ab, und gleichzeitig destilliert ein Teil des Kaliums weg. Der Rückstand besteht aus Kalium, Bor und Sauerstoff und könnte auf die Formel $K_3B_5O_3$ stimmen.

Seiner Formel nach entspricht $KO\cdot BH_3$ dem Kaliummethylat $KO\cdot CH_3$. Die ihm zugrunde liegende Säure $HO\cdot BH_3$ gehört in dieselbe Klasse wie die unterphosphorige Säure, $H\left[\begin{matrix}O\\O\end{matrix}PH_2\right]$, ist aber nicht darstellbar. Das Bor ist wahrscheinlich auch hier vierwertig, wofür u. a. die Zusammensetzung des Nickelborides Ni_2B spricht. Zusammenfassend ergibt sich also, daß die Vierwertigkeit des Bors in den Wasserstoffverbindungen am ausgeprägtesten ist; bei nicht bedeutender Substitution bleibt diese Stufe auch bei der Anwesenheit anderer Elemente noch beständig: $KO\cdot BH_3$, $Cl\cdot B_2H_5$. Ist die Substitution bedeutender, so tritt die normale Dreiwertigkeit wieder zutage: B_2O_3, BCl_3, die Zwischenstufen fallen größtenteils aus. Die Existenzfähigkeit des Kaliumhypoborates beruht offenbar auf der Schwächung des Einflusses des negativen Sauerstoffes durch das stark positive Kalium. Dem entspricht wieder, daß das Salz des schwächer positiven Magnesium nicht isolierbar ist, und daß die freie Säure, $HO\cdot BH_3$, in der der Einfluß des Sauerstoffes vorwiegt, nicht beständig ist.

J. E. Myers veröffentlicht eine Untersuchung über die Hydratationsgeschwindigkeit von Borsäureanhydrid (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 111, p. 172). Der Übergang vom Anhydrid zur Metaborsäure $BO(OH)$ verläuft sehr rasch, verhältnismäßig langsam der Fortgang zu $B(OH)_3$. Für die erste Stufe konnte eine Konstante nicht bestimmt werden, da die Depolymerisation des Anhydrides die Geschwindigkeit beeinflußt. Die Abbauverhältnisse werden natürlich durch die Vorgeschichte bedingt. Der Übergang zur zweiten Stufe ist so langsam, daß die Molekulargröße der Metaborsäure durch Gefrierpunktserniedrigung ermittelt werden konnte. Sie ist monomolekular und die Hydratation zur Orthobersäure ist eine Reaktion erster Ordnung. Die Dehydratation von $B(OH)_3$ macht sich bei 103 Grad bemerkbar.

Rames Chandra Ray (l. c., Bd. 113, p. 803) vermutet, daß im Auszug aus der Schmelze von Bortrioxyd mit Magnesium ein Magnesiumborit von der Zusammensetzung MgB_4O_6 vorhanden sei, das er zwar nicht rein erhalten konnte. Er will aber daraus das Kaliumsalz $K_2B_4O_6$ erhalten haben, sowie

Digitized by Google

das unbeständige Oxyd B_4O_5 durch Fällen des Magnesiums mit Ammoniak und Eindunsten des Filtrates im Vakuum. Der Säure weist er die Formel HO·BO : BO·BO : BO·OH zu. Ob das „Borit" wirklich eine Verbindung ist, oder ein unreines Tetraborat, bleibe dahingestellt.

Im Tammannschen Laboratorium hat Ponomareff (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 89, p. 383) Versuche unternommen zur Krystallisation von Borsäureanhydrid und von sauren Boraten. Schon das Tetraborat neigt merklich zu Unterkühlungen und krystallisierte B_2O_3-reichere Borate waren bis dahin nicht bekanntgewesen, weil die Entstehung eines ersten Krystallisationszentrums ein sehr wenig wahrscheinliches Ereignis ist. Durch Erzeugung eines geeigneten Temperaturgefälles konnte die Temperatur, bei welcher in der unterkühlten Schmelze ein Maximum von Krystallkeimen auftritt, ermittelt werden. Die Verbindungen Di-, Tri- und Tetraborat bilden miteinander Mischkrystalle und letzteres kann noch eine erhebliche Menge Bortrioxyd aufnehmen. Es konnten noch Schmelzen zur Krystallisation gebracht werden, die bloß 3 Prozent Na_2O enthalten, also schon ziemlich reines Borsäureanhydrid sind.

Arndt (ZS. f. Elekt. Ch., Bd. 22, p. 63) berichtet über seine Laboratoriumsversuche zur technischen Darstellung von Natriumperborat auf elektrolytischem Wege. Als Elektrolyten benutzt er eine Lösung von Borax und Natriumcarbonat, als Anode ein Platindrahtnetz und als Kathode ein wassergekühltes Zinnrohr. Nach etwa einer Stunde enthält die Lösung, mit einer Stromdichte von 100 Ampere/cm² elektrolysiert, ungefähr 20 g Perborat, das nach der durch Impfen erzwungenen Krystallisation abgenutscht wird. Etwa 8 g Perborat verbleiben im Elektrolyten, der wiederholt verwendet werden kann.

Borsulfid B_2S_3, das Costeanu (C. r., Bd. 157, p. 934) durch Überleiten von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff über Bortrioxyd bei 1500 Grad erhalten hat, wird ähnlich wie Siliciumsulfid durch Kohlendioxyd schon bei 300 Grad zersetzt. Dabei bildet sich B_2O_3, Schwefel und Kohlenoxyd. Ehrich & Graetz und Podszus haben sich ein Verfahren zur Darstellung von Borstickstoff schützen lassen (D.R.P. Nr. 282701), das auf der Einwirkung von Ammoniak auf Bortrioxyd bei starkem Erhitzen beruht. Das so dargestellte Produkt kann sehr rein erhalten werden.

Mit Prieß (Ber., Bd. 47, p. 3109) und mit Kuß (l. c., p. 3113) hat Stock Angaben gemacht über das Bortrichlorid und das Bortribromid. Beide Verbindungen wurden durch direkte Halogenisierung von nach Moissan dargestelltem Bor gewonnen. Die Rohprodukte enthielten etwas Siliciumtetrachlorid, überschüssiges Halogen und Halogenwasserstoff. Ersteres läßt sich aus BCl_3 nur unter Substanzverlust entfernen, da die Siedepunkte der beiden Chloride ziemlich nahe beieinander liegen. Durch vorsichtiges Erhitzen bei der Darstellung läßt sich jedoch vermeiden, daß viel Silicium aus der Wandung des Gefäßmaterials in das Präparat gelangt. Bortribromid entsteht erst bei höherer Temperatur; die Einwirkung des Bors auf das Glasrohr und der Siliciumgehalt des Reaktionsproduktes sind dementsprechend größer, aber Bor- und Siliciumbromid lassen sich durch Fraktionieren gut trennen. Die anderen Verunreinigungen können leicht entfernt werden. Bortrichlorid und -bromid entsprechen unter allen Umständen der Formel BX_3, weiteres Halogen kann nicht angelagert werden. Die Bestimmung

Digitized by Google

des Molgewichts ergab keinen Anhaltspunkt für die Existenz polymerer Moleküle. Die Schmelzpunkte sind — 107 und — 46 Grad, die Tension wurde zu 753 mm bei 12,4 Grad für BCl_3 und zu 730 mm bei 90 Grad für BBr_3 bestimmt.

Die bekannte Erscheinung beim Aluminium, bei Anwesenheit von Quecksilbersalzen an der Luft äußerst lockere Ausblühungen von Aluminiumoxyd zu bilden, ist von Ronceray (Bull. Soc. Pharmacol., Bd. 25, p. 193) untersucht worden. Versuche mit Aluminium in feinster Zerteilung ergaben, daß sowohl der Luftsauerstoff wie auch Wasser oxydierend wirken. Durch Umsetzung zwischen Quecksilbersalz und Al_2O_3 auf dem Aluminiumblech unter Bildung von Aluminiumamalgam wird einmal die Oxydschicht entfernt, anderseits ist das Aluminium des Amalgams infolge der molekularen Zerteilung dem Einfluß des Luftsauerstoffes besonders unterworfen. Die Reaktion wird aber noch beschleunigt durch das fortwährend gebildete Quecksilberoxyd, das als Sauerstoffüberträger wirkt; sie beruht also nicht bloß auf dem Freilegen der Metalloberfläche wie bisweilen angenommen worden ist.

Eine Abhandlung von Seligman und Williams (Journ. Soc. Chem. Ind., Bd. 35, p. 665) bespricht die Löslichkeit von Aluminium in Salpetersäure. Um die Einflüsse ungleicher Vorbehandlung möglichst auszuschalten, wurden alle Metallproben auf 440 Grad erhitzt und dann sorgfältig gerein gt. Amorphes Aluminium wird von Salpetersäure stärker angegriffen als krystallinisches. Von größtem Einfluß ist jedoch die Temperatur. Bei einer Erhöhung um 10 Grad wird die Angreifbarkeit verdoppelt. Die Konzentration der Säure macht sich in der Weise bemerkbar, daß zwischen 20 und 40 Volumprozenten die Löslichkeit am größten ist, mit Zunahme der Säurekonzentration wieder abnimmt, und bei reiner, kalter höchstkonzentrierter Säure so klein ist, daß Aluminium als Gefäßmaterial verwendet werden könnte. Geringe Verunreinigung der Säure durch Stickoxyde oder Schwefelsäure erhöhen die lösende Wirkung, während Chlor und Brom in Konzentrationen von einigen Hundertstel Prozenten ohne Einfluß sind.

Über Aluminate der Erdalkalimetalle berichtet Martin (Moniteur scient. [5], Bd. 5, p. 225). Durch Zusammenschmelzen von Aluminiumoxyd und Erdalkalioxyd, zum Teil im elektrischen Lichtbogen, erhielt er eine Anzahl Aluminate, meistens vom Typus $nAl_2O_3 \cdot (n + 1)MO$. Sulfoaluminate entstehen als leicht zersetzbare Verbindungen von der Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 2\,BaS$ oder $2\,Al_2O_3 \cdot 3\,BaS$. Silikoerdalkalialuminate konnten dargestellt werden aus den Oxyden von Al, Si und Ca oder Ba. Sie sind gegenüber Wasser beständig, zersetzen sich aber in verdünnten Säuren, wobei Siliciumaluminiumhydrat entsteht. Ferner bespricht der Verfasser die Hydratation der Alkalialuminate. Durch Selbstzersetzung dieser Salze entsteht $Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$, das kein Wasser mehr aufnimmt; bei 235 Grad verliert es zwei Mole Wasser, die vollständige Dehydratation erfolgt erst bei 1000 Grad. Die Wiederaufnahme von Wasser ist bedingt durch Dauer und Höhe des vorhergehenden Erhitzens; die dabei auftretende Sinterung kann bekanntermaßen vollständige Passivität gegen Wasser bewirken. Das Hydrat, das aus Aluminiumsalzlösung mit Ammoniak gefällt wird, besitzt keine konstante Zusammensetzung. Getrocknet entspricht es ungefähr der Formel

$$Al_2O_3 \cdot 2\,H_2O.$$

Digitized by Google

Über die Bildung von Aluminiumnitrid aus den Elementen und seine Beständigkeit liegen zwei Arbeiten vor, die eine von Wolf (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 87, p. 120, 1914), die andere von Fichter und Oesterheld (ZS. f. Elekt. Ch., Bd. 21, p. 50, 1915). Frühere Untersuchungen dieser und anderer Forscher hatten stets nur zu Aluminiumnitrid geführt, dessen Reinheitsgrad höchstens 98,6 Prozent erreichte. Wolf versuchte, das bei 820 bis 860 Grad gebildete Nitrid mit 31,6 Prozent N (theoretisch 34,08 %) durch Erhitzen mit Stickstoff auf 1500—2000 Grad anzureichern. Bei einem Versuch gelang es ihm, durch Erhitzen auf 1990—2000 Grad während einer Stunde, ein Produkt mit 33,9 Prozent Stickstoff zu erhalten. Bei dieser Temperatur ist aber die Dissoziation schon merkbar. Sowohl Wolf wie auch Fichter und Oesterheld kommen zum Ergebnis, daß nicht eine Sublimation vorliegt, sondern Dissoziation. Da der Siedepunkt des Aluminiums bei 1800 Grad liegt, verflüchtigen sich die Dissoziationsprodukte. An den kälteren Stellen des Heizrohres schlägt sich Aluminium nieder, reagiert mit dem Kohlenstoff des Heizrohres, zum Teil aber auch mit Stickstoff unter Rückbildung von Nitrid. Nach Wolf verflüchtigt sich Aluminiumnitrid unter 8 mm Druck bei rund 1800 Grad innerhalb 30 Minuten. Fichter und Oesterheld haben diese Werte genauer bestimmt und gefunden, daß unter 14 mm Stickstoffdruck bei 1850 Grad eine Verflüchtigung noch kaum eintritt, die Dissoziation bei 1870 Grad beginnt und erst bei 1890 Grad eine rasche Verdampfung stattfindet. Wolf ist es gelungen, den Schmelzpunkt bei einem Stickstoffdruck von mehr als 4 Atmosphären auf 2150—2200 Grad zu bestimmen. Der Versuch von Fichter und Oesterheld, reines Aluminiumnitrid im Lichtbogen zwischen Aluminiumelektroden in einer Stickstoffatmosphäre zu bilden, führt zu einem äußerst lockeren, aber stark durch Metall verunreinigten Produkt. Schließlich bemerkt Wolf zu der Fichterschen Anschauung, daß das im Heräusofen bei tiefer Temperatur gebildete sog. „Röhrennitrid" amorpher Natur sei, daß nur eine Modifikation des Aluminiumnitrids, eine krystallinische, bekannt ist; die krystallinische Struktur des „Röhrennitrids" ist aber nur bei 1000facher Vergrößerung bemerkbar. Nitrid, das einige Zeit hoher Temperatur ausgesetzt gewesen, läßt seine Struktur schon mit unbewaffnetem Auge erkennen. Es ist aber bis jetzt noch nicht gelungen, Krystalldrusen, wie sie bisweilen bei der technischen Herstellung auftreten, im Laboratoriumsversuch zu erhalten.

Fraenkel, der schon früher über die Bildung von Aluminiumnitrid aus Tonerde, Kohle und Stickstoff gearbeitet hat, bespricht in einer weiteren Mitteilung mit Silbermann (ZS. f. Elekt. Ch., Bd. 22, p. 107) die Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit bei Verwendung verschiedener Kohlesorten. Von den benutzten Kohlen wirkt Petrolkoks am schlechtesten, besser ist Acetylenruß, am günstigsten jedoch Holzkohle; dies wird auf ihren Gehalt an Alkali zurückgeführt. Gleicher Art sind die Ergebnisse von Askenasy, die er in einem Nachwort zu dieser Arbeit bekannt gibt. Er hat bei einigen Versuchsreihen mit Koks zum Teil mit, zum Teil ohne Zusatz von Soda gefunden, daß im ersten Falle die Ausbeuten unter sonst gleichen Bedingungen bis um mehr als 40 Prozent höher sind.

Die Veröffentlichungen über das Gallium, auf dessen große extensive Verbreitung Ramage (Chem. News, Bd. 108, p. 280) hingewiesen hat, betreffen meist seine Reindarstellung und Trennung von anderen Elementen Uhler und Browning (Am. Journ. Sci. (Sill.), Serie IV. Bd. 41, p. 351;

Digitized by Google

Bd. 42, p. 389) besprechen die Trennung durch Elektrolyse, die Abscheidung vom Indium durch Fällen mit Natronlauge und durch fraktionierte Krystallisation von Galliumalaunen. Dennis und Bridgman (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 40, p. 1531) geben Arbeitsvorschriften zur Trennung einer Legierung von Gallium mit Indium und Zink. Außerdem untersuchten sie die Spektra dieser Metalle, die zum Nachweis geringer Mengen von Verunreinigungen des Galliums sehr geeignet sind, und ferner machen sie einige Angaben über die alaunartigen Verbindungen von Galliumsulfaten und -selenaten mit Cäsium und Ammonium. Richards (Proc. National Acad. Sc. Washington, Bd. 4, p. 387) hat das Atomgewicht des Galliums neu bestimmt und gibt als Mittel zweier Bestimmungen den vorläufigen Wert 70,10. Mit einem anderen Mitarbeiter (l. c., p. 388) veröffentlicht er Untersuchungen über Kompressibilität und Dichte des Galliums. Der Wert für die Kompressibilität paßt sich in die bekannte Kurve Kompressibilität—Atomgewicht gut ein. Die Dichte ist für reines Material 5,885 im festen, 6,081 im flüssigen Zustand. Für die Trennung vom Indium zieht er der Fällung mit Natronlauge die elektrolytische Methode vor. Da Gallium in der Spannungsreihe zwischen Indium und Zink steht, ist es bei genauer Einstellung der Konzentration der Wasserstoffionen und geeigneter Stromdichte möglich, vorerst das Indium fast frei von Gallium abzuscheiden, und dann das Gallium vom Zink zu trennen. Sehr gute Ergebnisse ergibt eine Methode, die auf der fraktionierten Sublimation des Galliumchlorids beruht, das bedeutend flüchtiger ist als die Chloride der gewöhnlichen Verunreinigungen. Nach 14 Operationen, zuerst im Chlor-, dann im Stickstoffstrom und schließlich im Vakuum bei 65—80 Grad zeigte das Galliumchlorid in der funkenspektroskopischen Untersuchung keine Spur von Verunreinigungen mehr.

Heydweiller (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 88, p. 103) bestimmte einige physikalische Konstanten des Indiumbromides, wie die elektrische Leitfähigkeit seiner wässerigen Lösung und die Atomrefraktion. Die Leitfähigkeit zeigt die gleiche Ausnahmestellung wie beim Bromid des Cadmiums, des Nachbars des Indiums im periodischen System: die Kurve Äquivalentleitfähigkeit—lineare Konzentration folgt nicht einer Geraden, sondern ist gegen die Abszissenachse gekrümmt, was auf Autokomplexbildung schließen läßt.

Bei Untersuchungen über die Reduktion von Thallisalzen durch organische Säuren im Sonnenlicht hatte Benrath gefunden, daß in einigen Fällen das rote Sesquibromid $TlBr_3 \cdot 3\,TlBr$, in anderen gelbes Bibromid $TlBr_3 \cdot TlBr$ entsteht. Dies veranlaßte ihn, die Thalli-thallo-Verbindungen einer erneuten Untersuchung zu unterziehen. Thalli- und Thallohaloide verbinden sich in zwei Verhältnissen, und zwar entsteht Bihaloid aus konzentrierten, Sesquihaloid aus verdünnten Lösungen. Sesquichlorid und -bromid bilden, miteinander eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen, die unter Umständen zufälligerweise stöchiometrische Zusammensetzung besitzen, aber nicht als Doppelverbindungen angesehen werden können, wie in der Literatur angegeben wird. Das von Lepsius beschriebene Thallithallosulfat $Tl_2(SO_4)_3 \cdot Tl_2SO_4$ konnte Benrath nicht erhalten. Die von ihm dargestellten Doppelsulfate entsprechen in der Zusammensetzung den Sesquihaloiden. Doppelnitrate endlich bilden sich aus wässeriger Lösung nicht (SS. f. anorg. Ch., Bd. 93, S. 161).

(Fortsetzung folgt.)

Digitized by Google

Digitized by Google

Fortschritte der organischen Chemie.

Vom 1. Oktober 1918 bis 1. April 1920.

Von

Erich Benary.

I. Die aliphatischen Verbindungen.

Kohlenwasserstoffe, Halogenalkyle.

Bei Fortsetzung seiner Studien über pyrogene Acetylenkondensationen (vgl. diese Fortschr., Bd. XIV, p. 25) konnte Richard Meyer gemeinsam mit Wilhelm Meyer noch einige Kohlenwasserstoffe unter den Reaktionsprodukten nachweisen. Insgesamt wurden folgende Substanzen ermittelt: Hexylen, Benzol, Toluol, o-, m-, p-Xylol, Styrol, Pseudocumol, Mesitylen, Inden, Hydrinden, Naphthalin, Tetrahydronaphthalin, α-Methylnaphthalin, 1,4-Dimethylnaphthalin, Biphenyl, Acenaphthen, Fluoren, Anthracen, Phenanthren, Fluoren, Pyren, Chrysen, sehr wenig Phenol, bei den Kondensationen mit Schwefelwasserstoff: Thiophen, α-Thiotolen, Thioxen, Thiophthen, Thionaphthen und mit Ammoniak Pyrrol, Pyridin, Anilin, Benzonitril, Chinolin, Carbazol. An Quantität überwiegen Benzol und Naphthalin. Die Ähnlichkeit mit den Steinkohlenteerbestandteilen ist danach deutlich (Ber., Bd. 51, p. 1571).

Demgegenüber verläuft die Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf Acetylen ganz anders. H. P. Kaufmann erhielt dabei ein braunes, zähflüssiges Öl der Zusammensetzung $(C_2H_2)_x$ von unangenehmem Geruch, das sich bei Luftabschluß zu einem festen Kohlenwasserstoff polymerisiert. An der Luft absorbiert es begierig Sauerstoff. Daß hier Ringschließung stattgefunden hat, ergab die Oxydation mit Permanganat, bei der Benzoesäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure nachgewiesen wurden. Ferner erwies die Bromadditionsfähigkeit des Öles die ungesättigte Natur der Substanz (Ann. d. Chem., Bd. 417, p. 34).

Wie Franz Fischer und W. Gluud angeben, lassen sich beträchtliche Mengen Benzine derart, wie sie das Erdöl zu liefern vermag, bei der Tieftemperaturverkokung der Steinkohle gewinnen. Die Menge der erhältlichen von 20—200° siedenden Kohlenwasserstoffe beträgt dabei etwa 1% der Kohle. Die niedrig siedenden Fraktionen sind wasserhelle, benzinartig riechende Öle, es sind offenbar gesättigte Paraffinkohlenwasserstoffe, Pentane oder Hexane. Die höher siedenden Öle sind schwach gelb gefärbt, von petroleumartigem Geruch; ein Teil davon besteht der Analyse nach aus Naphthenkohlenwasserstoffen. Benzol entsteht bei der Tieftemperaturverkokung der Steinkohle, wie bei der Vakuumdestillation (vgl. diese Fortschr., Bd. XII, p. 211) entweder gar nicht oder nur in untergeordnetem Maße, ein erneuter Beweis dafür, daß die bei der gewöhnlichen Destillation der Steinkohle resultierenden Substanzen nicht die ursprünglichen Destillationsprodukte sind (Ber., Bd. 52, p. 1053).

W. Gluud untersuchte ferner eine bei der Tieftemperaturverkokung einer Steinkohle entstandene Schmierölfraktion und konnte feststellen, daß das sich daraus ausscheidende Paraffin eine Mischung der höheren normalen Grenzkohlenwasserstoffe ist, von denen die der Zusammensetzung

Digitized by Google

$C_{23}H_{48}$ bis $C_{29}H_{60}$ sämtlich isoliert werden konnten. Hexakosan, Heptakosan und Oktakosan wurden mit synthetisch hergestellten Präparaten als Kriterium der Identität verglichen (Ber., Bd. 52, p. 1039).

P. Sabatier und A. Mailhe berichten über katalytische Bildung von Alkylchloriden aus primären Alkoholen. Leitet man Alkoholdampf und Chlorwasserstoff zusammen bei 370—450° über Aluminiumoxyd, so erhält man ein Gemisch, das aus dem entsprechenden Äthylenkohlenwasserstoff und isomeren Alkylchloriden besteht: so liefert Propylalkohol bei 420° hauptsächlich Isopropylchlorid neben wenig Propylchlorid. Aus Isobutylalkohol wurde Isobutylchlorid und tertiäres Butylchlorid im Verhältnis 1:3 erhalten, aus Isoamylalkohol Amylen neben Isoamylchlorid, 3-Chlor-2-methylbutan und 2-Chlor-2-methylbutan und aus Önanthylalkohol ein Gemenge von Hepten-1 und 2,1-Chlorheptan, einem sekundären Chlorid und einem Dihepten (C. r., Bd. 169, p. 122).

Metallalkyle.

Erich Krause beschäftigte sich mit der Untersuchung von Trialkyl- und Dialkylzinnfluoriden. Während die bekannten Trialkylzinnchloride, -bromide und -jodide bei Zimmertemperatur flüssig sind, sind die Fluoride durchweg fest, krystallisiert und hochschmelzend. Ähnliche Gegensätze bestehen bei den Dialkylverbindungen. Die Fluoride werden am einfachsten aus den übrigen Halogenverbindungen in alkoholischer Lösung mit wässeriger Kaliumfluoridlösung hergestellt (Ber., Bd. 51, p. 1447).

Derselbe Autor gelangte gemeinsam mit Maria Schmitz bei der Umsetzung von Arylblei- und Arylzinnmonohalogeniden mit Aryl- und Alkylmagnesiumbromiden zu einer Reihe gut kristallisierender gemischter Blei- und Zinnverbindungen, bei denen man einen auffallenden Einfluß der Asymmetrie auf die Eigenschaften wahrnehmen kann. Im Gegensatz zum Tetraphenylblei und -zinn zeigen sie erheblich niedrigeren Schmelzpunkt und leichte Löslichkeit. Während letztere mit Silbernitrat nicht reagieren, geben die gemischten Verbindungen in alkoholischer Lösung sofort einen leuchtend gelben Niederschlag einer Silberverbindung vom Typus $(C_6H_5Ag)_2 + AgNO_3$; es wird also in doppelter Umsetzung eine Phenylgruppe abgespalten. Ähnlich liefert Quecksilberchlorid mit Triphenyläthylblei bzw. -zinn in alkoholischer Lösung Phenylquecksilberchlorid (Ber., Bd. 52, p. 2150).

Bei der Umsetzung von Zinnchlorür mit Phenylmagnesiumbromid in der Kälte wurde das Zinndiphenyl, ein leuchtend gelbes Pulver, erhalten, das sich an der Luft zu weißem Diphenylzinnoxyd oxydiert. Erhitzt man Diphenylzinn mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid über 100°, so bildet sich Hexaphenyl-distannan $(C_6H_5)_2Sn \cdot Sn(C_6H_5)_2$ (Ber., Bd. 53, p. 173).

Alkohole, Aldehyde.

W. Connstein und K. Lüdecke glückte es, die Glycerinmenge, die bei der gewöhnlichen Zuckergärung höchstens 3 % beträgt, derart zu steigern, daß sie zu einem technisch brauchbaren Verfahren der Glyceringewinnung gelangten. Während die Vergärung sonst in neutraler oder schwach saurer Lösung stattfand, beobachteten sie, daß Zusatz alkalisch reagierender Salze wie Dinatriumphosphat, Ammoniumcarbonat, Natriumacetat, Natriumbicarbonat die Glycerinbildung bei der alkoholischen Gärung erheblich

Digitized by Google

erhöht. Am geeignetsten erwies sich Natriumsulfit als alkalischer Zusatz, der den Gärungsverlauf in anderer Richtung einschränkt. Die Glycerinausbeute stieg bei Zugabe von 40 % Natriumsulfit vom Zucker von 23,1 % bis auf 36,7 % bei 200 % Natriumsulfitzusatz. Als Nebenprodukt bildet sich Acetaldehyd. Seine Menge steigt mit der des Glycerins bei vermehrtem Sulfitzusatz. Die Bildung von Alkohol und Kohlensäure nimmt entsprechend ab (Ber., Bd. 52, p. 1385). Das Ergebnis bestätigt eine Theorie von Carl Neuberg, der dem Acetaldehyd bzw. der Brenztraubensäure eine zentrale Stellung bei der alkoholischen Gärung zuweist. Aus seinen Versuchen ergibt sich, daß die Alkalinität bei der Gärung nicht für die Verschiebung in den Endprodukten ausschlaggebend ist, da auch neutrale Sulfite die gleiche Wirkung haben; vielmehr ist anzunehmen, daß der Aldehyd mit dem Sulfit eine Verbindung eingeht, die so fest ist, daß sie von biologischen Agenzien nicht gelockert werden kann und der letzte Akt des Gärungsvorganges, die Hydrierung des Acetaldehyds zum Äthylalkohol vereitelt wird. Demgemäß wird die gegen den Acetaldehyd gerichtete Reduktionsleistung auf einen anderen Weg verwiesen. Zur Fesselung des Aldehyds wurde Calciumsulfit auch für die Untersuchung intermediärer Stoffwechselvorgänge solcher Mikroorganismen als geeignet gefunden, die gegen ein alkalisches Medium oder eine höhere Konzentration an löslichen Salzen empfindlich sind (Ber., Bd. 52, p. 1677). Gemeinsam mit F. F. Nord versuchte Neuberg ferner die Reduktion von Ketonen durch gärende Hefe zu den entsprechenden sekundären Alkoholen, die bei Aldehyden nach früheren Angaben gelingt. Sie ist auch hier vielfach durchführbar, aber schwieriger, langsamer und unvollständiger wie dort. Entsprechend dem biologischen Charakter der Reduktion sind die entstehenden Alkohole optisch aktiv; die Ausbeuten überstiegen nicht 10 % (Ber., Bd. 52, p. 2237).

Die Überführung von Carbonsäuren in Aldehyde gelingt nach Adolf Sonn und Ernst Müller bisweilen, indem man die Säuren in ihre Imidchloride überführt und diese mit einer ätherischen Lösung von Zinnchlorür, dessen Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas bewirkt wird, zusammenbringt. Dabei entstehen wahrscheinlich die Zinndoppelsalze der Schiffschen Basen, die sich mittels verdünnter Säuren in die entsprechenden Aldehyde und Anilinsalze spalten lassen (Ber., Bd. 52, p. 1927).

Burckhard Helferich beschäftigt sich mit der Untersuchung von γ-Oxyaldehyden. Beim Behandeln von Methylheptenol: $CH_3 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2CH_2CH(OH)CH_3$ mit Ozon und nachfolgender Reduktion der mit Äther verdünnten Lösung mit Zinkstaub bis zum Verschwinden der Peroxydreaktion gewann er den γ-Oxy-n-butan-α-aldehyd: $CH_3CH(OH)CH_2CH_2CHO$. Der Aldehyd gibt mit Essigsäureanhydrid ein Monoacetylderivat, mit methylalkoholischer Salzsäure das Methylhalbacetal des Aldehyds, dem die Formel eines Hydrofurans $CH_3O \cdot CH \cdot CH_2CH_2CHCH_3$ (mit —O— Brücke) zugeschrieben wird. Auch für den Aldehyd und die Acetylverbindung werden auf Grund der Molekularrefraktion cyklische Formeln: $HO \cdot CH \cdot CH_2CH_2CH \cdot CH_3$ und $CH_3COO \cdot CH \cdot CH_2CH_2CH \cdot CH_3$ (mit —O— Brücke) bevorzugt. Vergleichsweise wurden der γ-Acetoxyvaleraldehyd: $CH_3CH(OCOCH_3)CH_2CH_2CHO$ und der γ-Methoxy-Valer-

Digitized by Google

aldehyd $CH_3CH(OCH_3)CH_2CH_2CHO$ aus Methylheptenol durch Methylierung mittels Natrium und Jodmethyl bzw. Acetylieren und nachfolgende Ozonspaltung der O-Methyl- bzw. Acetylderivate des Methylheptenols synthetisiert und dabei isomere Substanzen erhalten, die als freie Aldehyde auf Grund ihres Verhaltens angesprochen werden. Schließlich wurde noch der γ-Oxy-capronaldehyd aus Allylessigsäurechlorid hergestellt: $CH_2:CHCH_2CH_2COCl + Zn(C_2H_5)_2 \rightarrow CH_2:CHCH_2CH_2COCH_2CH_3 \longrightarrow CH_2:CH\cdot CH_2CH_2CH(OH)CH_2CH_3$ + Ozon $\rightarrow CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_2CHO$ bzw. $CH_3CH_2\cdot CHCH_2CH_2CH\cdot OH$ (O).

Auch bei dieser Substanz sprechen die Molekularrefraktion, die Bildung eines Halbacetals mit alkoholischer Salzsäure, sowie die erst allmähliche Färbung von fuchsinschwefliger Säure für das Vorliegen der Hydrofuranform, die bei den Aldehydreaktionen zur wahren Aldehydform isomerisiert wird (Ber., Bd. 52, p. 1123, 1800).

Einige Derivate des β-Aminoäthylalkohols beschreiben Sigmund Fränkel und Martha Cornelius (Ber., Bd. 51, p. 1654).

Nitroverbindungen.

Heinrich Wieland und Euklid Sakellarius fanden, daß β-Nitroäthylalkohol beim Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln wie Phosphorpentoxyd oder Natriumbisulfat sich in Nitroäthylen $CH_2:CH\cdot NO_2$ überführen läßt. Es ist eine kaum gefärbte, leicht bewegliche Flüssigkeit, vom Siedepunkt 98,5°, an der besonders die unerträgliche Reizwirkung auf die Schleimhäute der Augen und der Atmungsorgane auffällt. Bemerkenswert ist seine große Neigung zur Polymerisation, die beim Aufbewahren allmählich, durch Alkali mit explosionsartiger Heftigkeit erfolgt. Wasser katalysiert die Polymerisation sehr stark. Eine frisch bereitete wässerige Nitroäthylenlösung trübt sich fast augenblicklich; nach wenigen Minuten hat sich die Substanz in farblosen Flocken abgeschieden. Das Polymere ist ein geruch- und farbloser, amorpher Körper. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure gibt das Nitroäthylen Acetaldehyd und Hydroxylamin, bei der mit Zinkstaub und Essigsäure trat Äthylamin auf. Brom wird unter Bildung eines Dibromids, Anilin unter Addition zu N-(β-Nitroäthyl)anilin $C_6H_5NH\cdot CH_2NO_2$ angelagert. Untersucht wurde ferner die Nitrierung des Äthylens. Beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure lieferte dieses neben Oxydationsprodukten ein Öl, das sich in zwei einheitliche Bestandteile zerlegen ließ; der eine, niedriger siedende, ist identisch mit Glycoldinitrat

$$CH_2(ONO_2)CH_2(O\cdot NO_2),$$

der andere ist der Salpetersäureester des Nitroäthylalkohols

$$CH_2(ONO_2)CH_2\cdot NO_2.$$

Der intermediär wohl gebildete β-Nitroäthylalkohol wird also unter den Bedingungen der Nitrierung durch Salpetersäure verestert. In der Tat liefert β-Nitroäthylalkohol der Einwirkung der Nitriersäure unterworfen den gleichen Salpetersäureester. Die Oxydation des Nitroäthylalkohols zum Aldehyd stieß auf Schwierigkeiten, doch ließ sich der Nitroäthylaldehyd in Lösung als solcher nachweisen (Ber., Bd. 52, p. 898; Bd. 53, p. 201).

Erich Freund erhielt bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Nitromethan in Gegenwart von alkoholischem Kali ein Salz, das als

Digitized by Google

Kaliumsalz der Nitro-dithio-essigsäure: $KSSC \cdot CH:N:O(OK)$ aufzufassen ist (Ber., Bd. 52, p. 543).

Nach E. P. Kohler und H. Engelbrecht lagert sich Natriumnitromethan an ungesättigte Ester ebenso an, wie an α,β-ungesättigte Ketone (vgl. diese Fortschr., Bd. XII, p. 213), z. B. resultiert aus Benzalmalonester und Nitromethan der β-Phenyl-γ-nitroäthylmalonester

$$NO_2CH_2CH(C_6H_5)CH(CO_2CH_3)_2,$$

der bei der Hydrolyse mit kochender Salzsäure in Phenylbernsteinsäure

$$CO_2HCH(C_6H_5)CH_2CO_2H$$

übergeht. Die gleiche Nitroverbindung läßt sich durch Addition von Natriumalonester an Nitrostyrol gewinnen (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 41, p. 764).

Carbonsäuren, -nitrile, -anhydride.

Versuche von K. A. Hofmann und Helge Schibsted haben ergeben, daß sich Ameisensäure durch Wasserstoff unter den verschiedensten Bedingungen nur in sehr geringfügigem Maße zu Formaldehyd oder Methylalkohol reduzieren läßt. Der Grund liegt an der Übersättigung mit Wasserstoff, der sich in dem Bestreben zum Zerfall in $CO_2 + H_2$ kundgibt. Dagegen lassen sich beim Erhitzen von Metallformiaten günstige Ausbeuten an Formaldehyd bzw. Methylalkohol unter geeigneten Bedingungen erzielen, insbesondere aus Zink- und Bleiformiat. Auch chemisch unveränderliche Kontaktstoffe vermögen Ameisensäuredämpfe, auch in Gegenwart von Wasserstoff nicht zur Reaktion in gewünschtem Sinne zu beeinflussen. Wählt man aber den Kontakt und die Reaktionstemperatur so aus, daß die Bildung von Formiaten ermöglicht wird, so liefert deren nachfolgender Zerfall reichliche Mengen Formaldehyd bzw. Methylalkohol. Die geeignetsten Katalysatoren sind die Oxyde von Zink und den seltenen Erden der Yttrium- und Didymgruppe, insbesondere Tonerde, weniger günstig wirken Kalk, Magnesia, Mangan- und Eisenoxydul (Ber., Bd. 51, p. 1398, 1389).

Die Oxydation höherer Kohlenwasserstoffe zu Säuren gelingt nach C. Kelber besonders gut bei Anwendung von Manganverbindungen als Katalysator mit Luftsauerstoff. Auch Edelmetalle, wie geringe Mengen von Osmiumsäure beschleunigen die Oxydation von Paraffin. Aber bereits Sauerstoff allein genügt beim Durchleiten in feiner Verteilung bei 140—150° durch Paraffin, um die Paraffinkohlenwasserstoffe in kürzester Zeit zu oxydieren. Das Oxydationsprodukt besteht aus 40—50% wasserunlöslichen Fettsäuren, die sich in Petroläther lösen, 5—10% petroläther-unlöslichen Fettsäuren, 3—10% unverseifbaren Substanzen neben wasserlöslichen und flüchtigen Säuren und anderem. Die Alkalisalze der wasserunlöslichen Fettsäuren zeigen hohe Schaumkraft (Ber., Bd. 53, p. 65).

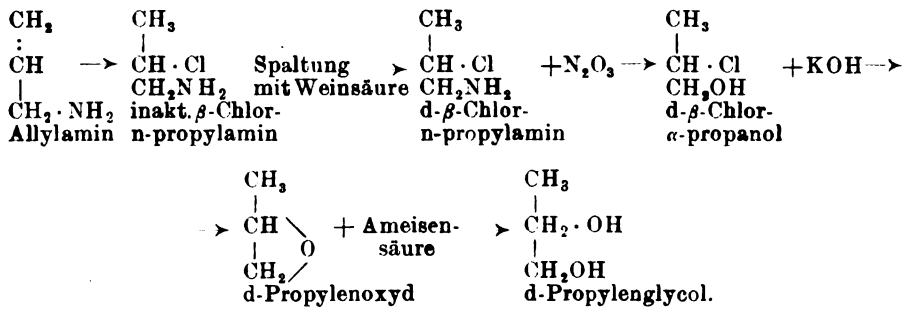
Robert Behrend und George Heyer weisen der Mukonsäure auf Grund ihres Verhaltens bei der Oxydation die fumaroide Formel:

$$\begin{array}{l} HOOC \cdot C \cdot H \\ \quad\vdots \\ H \cdot C{-}C \cdot H \\ \quad\vdots \\ H \cdot C \cdot COOH \end{array}$$

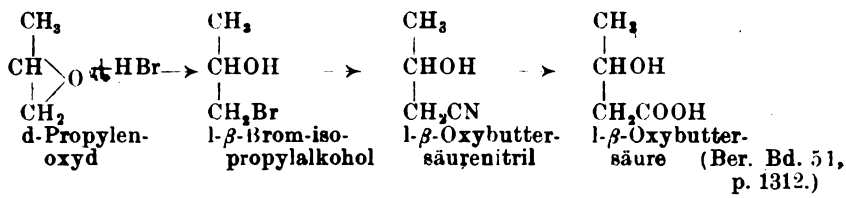
Digitized by Google

zu. Bei Sprengung einer der doppelten Bindungen mußte entweder Traubensäure oder Mesoweinsäure oder ein Gemisch beider neben Oxalsäure bei der Oxydation entstehen. Erhalten wurde mit Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel nur Traubensäure neben Oxalsäure, Ameisensäure, Kohlendioxyd und in kleinen Mengen Schleimsäure. Von letzterer Säure wurde bis zu 36,5 % bei Anwendung von Natriumchlorat in Gegenwart von etwas Osmiumsäure als Oxydationsmittel gewonnen, neben etwas r-Idozuckersäure. Diese Darstellung der Schleimsäure bedeutet einen geraden Weg zur Synthese der Zucker der Galaktosegruppe (Ann. d. Chem., Bd. 418, p. 294).

Emil Abderhalden und Egon Eichwald glückte die Synthese der optisch aktiven β-Oxybuttersäure, die biologisch wichtig ist, aus d-Propylenoxyd. Letzteres wurde ausgehend vom Allylamin hergestellt:

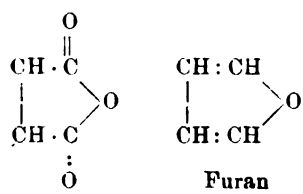


Wie sich ergab, entsprechen sich l-Oxybuttersäure und d-Propylenglycol konfigurativ. Um eine Beziehung zu bekannten Stoffen zu haben, wurde d-β-Chlor-α-propanol zu l-β-Chlorpropionsäure oxydiert, die durch Amidierung l-Alanin lieferte. Die Sythese der aktiven β-Oxybuttersäure ergibt sich wie folgt:



(Ber. Bd. 51, p. 1312.)

Paul Pfeiffer und Theodor Böttler gelang der Nachweis, daß Maleinsäureanhydrid und ihm nahestehende Verbindungen chinoiden Charakter besitzen. Danach ist es als Chinon des Furans zu betrachten:



Digitized by Google

Das Anhydrid besitzt die Fähigkeit, Chinhydrone zu bilden. Während es sich in Benzol, Toluol, m-Xylol farblos löst, sind die Schmelzen mit Tetramethylbenzol, Hexamethylbenzol und Naphthalin grünstichig gelb gefärbt. Sie erstarren beim Erkalten zu farblosen Krystallgemischen, was ein Auftreten der Färbung infolge Zersetzung ausschließt. In geschmolzenem Hexamethylstilben löst sich das Anhydrid orangegelb bis orange, in Dimethylanilin mit tieforanger Farbe usw. In fester Form konnten die Chinhydrone bisher nicht isoliert werden (Ber., Bd. 51, p. 1819).

Nach Alph. Mailhe gelingt die direkte Überführung von Säureestern in Nitrile, wenn man das Gemisch der Dämpfe von Ammoniak und Säureestern über auf 480—500° erhitztes Aluminiumoxyd oder auf 470—480° erhitztes Thoroxyd leitet. Dabei bilden sich neben Wasser, Wasserstoff, Äthylen und etwas Aldehyd in guter Ausbeute die dem angewandten Ester entsprechenden Nitrile und Alkohole. Auf ähnliche Weise lassen sich auch Säurechloride und Aldehyde in die entsprechenden Nitrile überführen (Caoutschuc u. Guttapercha, Bd. 15, p. 9545).

Helmuth Scheibler und Julius Voß machten die Beobachtung, daß Fettsäureester ganz allgemein zur Bildung von Kaliumverbindungen befähigt sind, sie werden erhalten, wenn man die Ester zu in siedendem Äther verteiltem Kalium allmählich zufließen läßt. Dabei wandelt sich das Alkalimetall zum größten Teil in eine feste, flockige Masse um, die bei gesättigten Estern weiß oder hellgelb, bei ungesättigten dunkelgelb bis rot gefärbt ist. Kaliumessigester bildet eine farblose bis hellgelbe flockige Masse, die sich in Äther in erheblicher Menge zu einer farblosen Flüssigkeit löst. Mit verdünnter Schwefelsäure werden die ursprünglichen Ester regeneriert. Die Kaliumsalze sind als Metallderivate der tautomeren Enolformen der Ester aufzufassen; so ist dem Kaliumessigester die Formel: $CH_2:C(ONa)(OR)$ zuzuschreiben. Die Esterenolate sind recht unbeständige Körper, innerhin sind sie unter Äther in verschlossenen mit Wasserstoff oder Stickstoff gefüllten Gefäßen einige Tage haltbar. Erwärmt man ihre Lösung oder Suspension in Benzol oder Toluol, so tritt Kondensation unter Braunfärbung ein. Der neue Befund steht in gewissem Gegensatz zu der Reduktionswirkung, die Natrium auf Fettsäureester in Äther bei niedriger Temperatur ausübt, wobei bekanntlich die sogenannten Acyloine gebildet werden (Ber., Bd. 53, p. 388).

Kohlenhydrate.

Sven Odén beschäftigte sich mit der Synthese hochmolekularer Acylgluk oside. Die Esterifizierung der Hydroxylgruppen erfolgte beim Schütteln der Glucosidsuspension in Chloroform mit Säurechlorid und Chinolin. Die Acylierung wurde z. B. beim 2,4,6-Tribromphenol-d-glucosid mit verschiedenen Säurechloriden vorgenommen; dabei wurden nur mit Propionylchlorid, Benzoyl- und p-Brombenzoylchlorid krystallisierte Substanzen erhalten, während sonst stearin- bis fettähnliche amorphe Massen resultierten, die als Lipoide bezeichnet werden können. Auch einige natürliche Glucoside gelangten zur Untersuchung (Arkiv f. Kemi, Bd. 6, Nr. 18, Bd. 7, Nr. 15).

Ähnlich dem Traubenzucker reagieren nach Wilhelm Schneider und Mitarbeitern auch andere Zucker mit Schwefelwasserstoff (vgl. diese Fortschr., Bd. XII, p. 206). Bei der Einwirkung auf d-Galaktose wurde u. a. eine Trithio-digalaktose $[CH_2(OH)\cdot(CH\cdot CH)_4CH_2SH]_2S$ gewonnen. Die

Digitized by Google

Einwirkung von Kaliumsulfid auf Acetobromgalaktose führte ähnlich wie die auf Acetobromglukose (vgl. diese Fortschr., Bd. XIV, p. 28) zu einer Thiodi-d-galaktose $[CH_2(OH)\cdot CH\cdot(OH)\cdot CH(CH\cdot OH)_2CH]_2S$ Kaliumselenid lie-
$\overline{\quad\quad O \quad\quad}$
ferte die isologe Selenverbindung (Ber., Bd. 52, p. 2131). Analog verhält sich nach Fritz Wrede die Acetobromcellose (ZS. f. phys. Ch., Bd. 108, p. 115). Bei der Umsetzung von Acetobromglucose mit Kaliumdisulfidlösung konnte er ferner ein Diglycosyl-disulfid, mit Kaliumdiselenid ein Diglycosyldiselenid synthetisieren (Ber., Bd. 52, p. 1756).

Schwefelverbindungen.

Wilhelm Traube und Mitarbeiter fanden ein bequemes Verfahren zur Gewinnung von Sulfamidsäuren. Während fluorsulfonsaure Salze in saurer Lösung verhältnismäßig rasch, in einer fixe Alkalien enthaltenden wässerigen Lösung langsamer unter Bildung von Flußsäure und Schwefelsäure zerfallen, erfolgt diese hydrolytische Spaltung in wässerig-ammoniakalischer Lösung nur in geringem Maße, hier tritt vielmehr Umwandlung der Fluorsulfonate in Aminosulfonate ein: $FSO_3(NH_4) + 2NH_3 = NH_2SO_3(NH_4) + NH_4F$. Bringt man daher primäre Amine mit Fluorsulfonaten zusammen, so gelangt man leicht zu Sulfamidsäuren z. B. mit Methylamin zur Methylsulfamidsäure: $CH_3NH\cdot SO_2OH$, mit Hydrazin zur Hydrazinsulfonsäure. Ammoniumfluorsulfonat ist leicht herzustellen, man braucht nur anhydridhaltige Schwefelsäure mit Ammoniumfluorid zu mischen und das Reaktionsprodukt mit alkoholischem Ammoniak zu sättigen (Ber., Bd. 52, p. 1272, 1284).

G. Schroeter beschäftigte sich eingehend mit der Methionsäure $CH_2(SO_3H)_2$ und ihrer Verwendung zu Synthesen. Sie ist aus Acetylen und rauchender Schwefelsäure leicht zu gewinnen. Als Nebenprodukt entsteht dabei Vinyl-methionsäure $CH_2{:}CH\cdot CH(SO_3H)_2$. Ester der Methionsäure lassen sich aus ihrem Silbersalz mit Jodalkylen herstellen, sie werden sehr leicht verseift. Methionsäurechlorid liefert mit Phenolen Diarylester, die im Gegensatz zu den Dialkylestern sehr beständig sind und beständige Alkalisalze $NaCH(SO_3Ar)_2$ bilden. Es wurde beobachtet, daß Methionsäurechlorid zur Überführung namentlich höherer Alkohole in deren Äther geeignet ist z. B. wurde Diheptyläther aus Heptylalkohol beim Erhitzen damit erhalten (Ann. d. Chem., Bd. 418, p. 161).

Nach Erik Söderbäck entsteht freies Rhodan bei der Einwirkung von Jod auf Silber- oder Quecksilberrhodanid in organischen Lösungsmitteln. Ebenso kann man aus Brom und Rhodaniden Rhodanlösungen erhalten, doch sind diese nicht beständig, sondern scheiden beim Aufbewahren gelbe bis gelbrote amorphe Körper ab, die aus Polyrhodanen $(S(N)_x)$ bestehen dürften. Die Isolierung des Rhodans in krystallisierter Form gelang durch Abkühlen einer mittels Brom bereiteten Lösung von Rhodan in Schwefelkohlenstoff auf -70^0. Es werden hellgelbe, fast weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 2—3° gewonnen, die unterhalb des Schmelzpunktes haltbar waren, sich bei Zimmertemperatur schnell dunkel färbten und dann unter starker Erhitzung, Bildung eines gelben Rauches und einer amorphen ziegelroten Verbindung zersetzten. Freies Rhodan färbt Kupferrhodanür sofort schwarz, mit Eisenpulver liefert es unter starker Wärmeentwicklung Eisenrhodanid.

Digitized by Google

Für die Untersuchung der mannigfaltigen chemischen Reaktionen wurden Lösungen verwendet: Rhodan betätigt sich wenigstens ebenso stark elektronegativ wie Jod. Mit Anilin verbindet es sich zu Rhodananilin: $NCS \cdot C_6H_4NH_2$, mit Quecksilberphenyl zu Phenylthiocyanid C_6H_5SCN und Phenylmercurirhodanid $C_6H_5Hg \cdot SCN$. Eine Entscheidung über die Molekulargröße des Rhodans, wobei das Vorliegen von Dirhodan in Betracht kommt, war wegen der Veränderlichkeit der Substanz bisher nicht möglich (Ann. d. Chem., Bd. 419, p. 217).

Aminosäuren, Peptide, Hydrazincarbonsäureester.

Bei erschöpfender Methylierung mit Dimethylsulfat nehmen, wie A. Kossel und S. Edlbacher angeben, Glycylglycin

$$H_2N \cdot CH_2CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$$

und Alanylglycin $H_2N \cdot CH(CH_3)CO \cdot NH \cdot CH_2CO_2H$ an den endständigen freien Aminogruppen drei Methyle auf und gehen in die entsprechenden Betaine über (ZS. f. phys. Ch., Bd. 107, p. 45).

George Barger und Frank Tutin empfehlen Trinitrotoluol als geeignetes Mittel zur Konstitutionsbestimmung von Peptiden. Trinitrotoluol reagiert nämlich mit Aminosäuren beim Kochen in verdünntem Alkohol unter Bildung von Dinitrotolylaminosäuren, indem eine der Nitrogruppen durch den Aminosäurerest verdrängt wird. Mit Iminogruppen tritt die Reaktion nicht ein, wohl aber mit freien Aminogruppen von Peptiden. Kondensiert man daher ein Peptid unbekannter Konstitution mit Trinitrotoluol und hydrolysiert das Reaktionsprodukt, so bleibt nur dasjenige Aminosäureradikal das im Peptid eine freie Aminogruppe hatte, an den Benzolring gekettet. Es gelang so für das Carnosin die Konstitution als β-Alanylhistidin

$$H_2N \cdot (CH_2)_2CO \cdot NHCH(CH_2C_3H_2N_2)$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad COOH$$

nachzuweisen, indem mit Trinitrotoluol das Dinitrotolyl-β-alanin bei der Spaltung des zunächst gebildeten Dinitrotolylcarnosins erhalten wurde. Danach glückte auch die Synthese des Carnosins aus Histidinmethyläther und β-Nitropropionylchlorid, Reduktion des Kuppelungsproduktes und Verseifung (Biochem. Journ., Bd. 12, p. 402).

Auf anderem Wege synthetisierten L. Baumann und Th. Ingvaldsen das Carnosin, indem sie Histidin mit β-Jodpropionylchlorid kuppelten und das Reaktionsprodukt mit Ammoniak umsetzten (Journ. Biol. Chem., Bd. 35, p. 263).

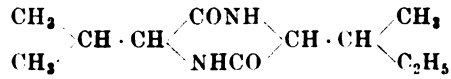
Henry Drysdale Dakin gibt eine neue Methode an zur Isolierung der bei der Spaltung von Eiweißkörpern entstehenden Aminosäuren. Sie besteht in der kontinuierlichen Extraktion der erhaltenen Lösungen mit n-Butylalkohol. Dabei werden so gut wie sämtliche Monoaminosäuren zusammen mit einigen Peptidanhydriden extrahiert, während die Diamino- und Dicarbonsäuren so gut wie quantitativ in der wässerigen Lösung bleiben. Aus der Extraktionsflüssigkeit scheiden sich die Monoaminosäuren als körnige Pulver ab, in der Mutterlauge bleibt das gesamte Prolin mit geringen Mengen anderer Aminosäuren und Peptidanhydriden zurück. Im Extraktionsrückstand verbleiben außer den Diaminosäuren auch Asparagin-

Digitized by Google

säure und Glutaminsäure, ferner eine neue zweibasische Säure, die als β-Oxyglutaminsäure:

$$CO_2HCH(NH_2)CH(OH)CH_2COOH$$

angesprochen wird. Sie ist optisch aktiv, äußerst leicht löslich in Wasser. Aus der zum Sirup konzentrierten Lösung krystallisiert sie nur langsam in dicken Prismen. Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure liefert u. a. Glutaminsäure; bei der Oxydation mit Na-p-toluolsulfochloramid entsteht ein Aldehyd, der ein charakteristisches Osazon liefert. Ferner wurde noch ein neues Peptid bei der Spaltung von Caseinogen unter den mit Butylalkohol extrahierten Peptidanhydriden aufgefunden: es ergab sich, daß d-Isoleucyl-d-valinanhydrid



vorlag (Biochm. Journ., Bd. 12, p. 290).

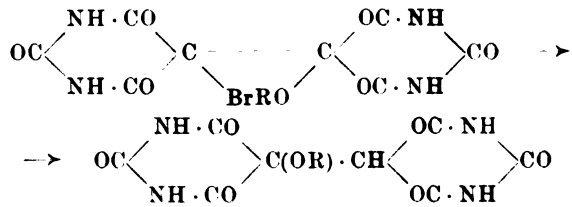
Otto Diels und Erich Borgwardt gelangten zum asymmetr. Hydrazindicarbonsäureester $H_2N \cdot N(COOC_2H_5)_2$, ausgehend vom Benzalhydrazinmonocarbonsäureester $C_6H_5CH:N \cdot NH \cdot COOC_2H_5$. Dessen Kaliumsalz wurde mit Chlorkohlensäureester in den entsprechenden Dicarbonsäureester verwandelt; letzterer lieferte mit Phenylhydrazin erstgenannten Ester:

$$C_6H_5CH:N \cdot N(COOC_2H_5) + C_6H_5NH \cdot NH_2 = C_6H_5NHN = CH \cdot C_6H_5 + H_2N \cdot N(COOC_2H_5)_2.$$

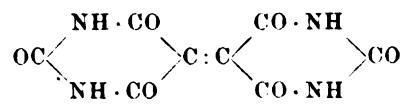
Dieser Ester kann weiterhin in den Hydrazin-tri- bzw. -tetracarbonsäureester übergeführt werden (Ber., Bd. 53, p. 150).

Kohlensäurederivate, Harnsäure, Cyanverbindungen.

Heinrich Biltz und Myron Heyn fanden, daß 5-Brom-5-alkoxyhydurilsäuren, die aus Hydurilsäuren mit Brom und Alkohol herstellbar sind (vgl. diese Fortschr., Bd. XII, p. 207), sich durch milde Reduktionsmittel, wie Kaliumjodid oder Natriumsulfit so reduzieren lassen, daß Brom durch Wasserstoff ersetzt wird,



Diese Alkoxyhydurilsäuren gehen bei stärkerem Erhitzen im Vakuum der Wasserstrahlpumpe unter Alkoholabspaltung in Dehydrohydurilsäure:

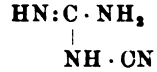


Digitized by Google

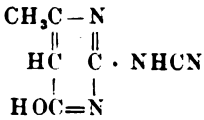
über. Die Säure lagert glatt Methylalkohol und Chlor unter Bildung der bekannten Produkte an, ebenso Ammoniak, wobei 5-Aminohydurilsäure resultiert, die bei reduktiver Spaltung Uramil und Barbitursäure liefert. Mit Brom gibt die Dehydrohydurilsäure in Gegenwart von Wasser die 5,5-Dibromverbindung. In ähnlicher Weise, wie Dehydrohydurilsäure selbst lassen sich auch die methylierten Säuren gewinnen (Ber., Bd. 52, p. 1298).

Auf Untersuchungen derselben Autoren in der Harnsäuregruppe kann nur verwiesen werden (Ber., Bd. 52, 768, 784).

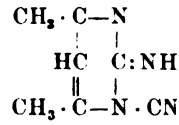
Nach William Hale und Frank C. Vibrans ist dem Dicyandiamid folgende Konstitutionsformel:



zuzuschreiben. Denn es verbindet sich z. B. mit Acetessigester zum 2-Cyanamino-4-methyl-6-hydroxypyrimidin:



und mit Acetylaceton zu einem Kondensationsprodukt:



das bei der Spaltung mit Lauge Acetylacetonharnstoff gibt (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 40, p. 1046).

II. Carbocyclische Verbindungen.

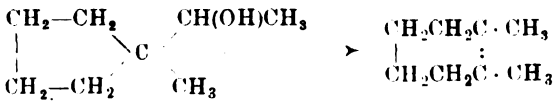
Amine, Alkohole.

A. Skita und W. Berendt glückte es, mit Hilfe der katalytischen Wasserstoffanlagerung ein Verfahren zur Umwandlung von Anilinen in Cyclohexylamine auszuarbeiten. Die Reduktion gelingt mit einer gegen Essigsäure selbst beim Kochen beständigen kolloiden Platinlösung, die man erhält, wenn man eine mit einigen Keimen kolloider Platinlösung geimpfte wässerige Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure, die als Schutzkolloid Gummi arabicum enthält, mit Wasserstoff schüttelt. In essigsaurer Lösung geht die Hydrierung damit in wenigen Stunden vor sich; dabei gewinnt man ein Gemisch von Cyclohexylaminen neben Dicyclohexylaminen. Was die Mengenverhältnisse an primärem und sekundärem Amin anlangt, so zeigte es sich, daß man durch Zusatz von Chlorwasserstoff zu der kolloiden Platinlösung, wie auch durch Einhalten bestimmter Konzentrationen und Reaktionstemperaturen den Reaktionsverlauf so zu beeinflussen vermag, daß entweder das primäre oder das sekundäre alicyclische Amin als Hauptprodukt entsteht oder das primäre Amin ausschließlich gebildet wird. Daß Reduktionsversuche mit Platinmohr ungünstige Resultate ergeben, ist darauf zurückzuführen, daß die Aniline Katalysatorgifte sind. Die am Stickstoff alkylierten Basen sind dies weniger als das Anilin und seine Homologen,

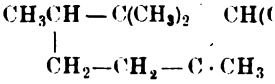
Digitized by Google

ihre Hydrierung vollzieht sich daher leichter. Bei den primären alicyclischen Basen ergaben sich deutliche Anzeichen von Isomerieerscheinungen, die als cis-trans-Isomerie des Hexamethylens zu deuten sind, z. B. wurden je zwei Benzoylverbindungen aus den drei verschiedenen Methylcyclohexylaminen abgetrennt (Ber., Bd. 52, p. 1519).

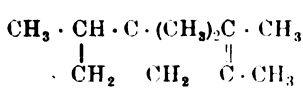
Hans Meerwein beobachtete eigentümliche Ringveränderungen bei der Wasserabspaltung aus alicyclischen Alkoholen, die auf pinakolinartiger Umlagerung beruhen. So geht 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentan beim Erhitzen mit Chlorzink leicht und quantitativ in 1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexen über.



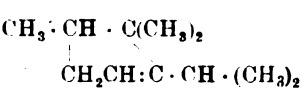
Dagegen verläuft die Wasserabspaltung bei homologen Alkoholen nicht ausschließlich in einer Richtung. So liefert z. B. Tetramethyl-α-Oxäthylcyclopentan:



nebeneinander 1,2,3,3,4-Pentamethyl-Δ^1-cyclohexen:

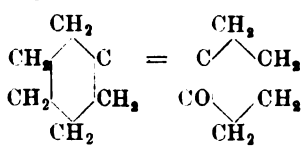


und 1,2,2-Trimethyl-3-isopropyl-Δ^3-cyclopenten:



Substitution erhöht also, wie vielfach beobachtet, die Beständigkeit des Ringsystems. Das Resultat wird leicht verständlich, wenn man bei den Reaktionen vorübergehende Bildung eines Kohlenstoffatoms mit zwei freien Valenzen annimmt, nicht aber, wenn man als Zwischenprodukte Trimethylenverbindungen heranzieht (Ann. d. Chem., Bd. 417, p. 255).

G. Reddelien und O. Meyn fanden, daß sich hydroaromatische Ketonanile leicht herstellen lassen, wenn man Zinkchloridanilin als Katalysator verwendet. So wurde z. B. aus Anilin und Cyclohexanon das Cyclohexanon-anil, ein hellgelbes Öl, hergestellt; es geht unter Autokondensation leicht in ein Kondensationsprodukt über, dem die Formel



zugeschrieben werden muß. Ganz allgemein läßt sich Zinkchloridanilin vielfach als Katalysator bei Kondensationen von Aminen mit Ketonen verwerden. Campherani ließ sich mittels salzsaurem Anilin als Katalysator gewinnen (Ber., Bd. 53, p. 345).

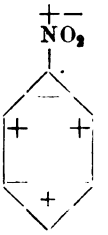
Digitized by Google

Benzolderivate.

Kohlenwasserstoffe.

D. Vorländer gründet eine Theorie des Benzols auf die zwischen den Elementen bestehende Potentialdifferenz und den daraus sich ergebenden positiv-negativen Gegensatz zwischen Benzolkern und anhaftendem Radikal. Dabei kann ein und dasselbe Element bzw. der Benzolkern selbst je nach Art des in Nachbarschaft befindlichen Elementes positiv oder negativ fungieren. Vorländer entwickelt die Verhältnisse folgendermaßen: In der Aminogruppe am Benzolkern steht dreiwertiger Stickstoff zwischen positivem Wasserstoff und Kohlenstoff $Bz\cdot\overset{+}{C}\cdot\overset{-+}{N}H_2$; die Aminogruppe ist demnach ebenso wie Hydroxyl in $Bz\cdot\overset{+}{C}\cdot\overset{-+}{O}H$ negativ zum Benzolkohlenstoff. Das Methyl, das als an Sauerstoff gebunden in Methylestern $\overset{-+}{O}CH_3$ positiv erscheinen mag, kann am Benzolkohlenstoff negativ sein, $Bz\cdot\overset{+}{C}\cdot\overset{-+}{C}H_3$, wie NH_2 und OH. Dagegen sind Nitro- und Carbonylgruppe positive Radikale: $Bz\cdot\overset{-+}{C}\cdot\overset{+-}{N}O_2$, ebenso Carboxyl: $Bz\cdot\overset{-+}{C}\cdot\overset{+-+}{C}O_2H$ und Sulfoxyl: $Bz\cdot\overset{-+}{C}\cdot\overset{+}{S}O_3H$. Aus dieser Anschauung ergibt sich für die Orientierung, die der erste Substituent auf den zweiten bei Eintritt in den Benzolkern ausübt, daß der zweite durch vorhandene positive Elemente der Seitenkette überwiegend nach der meta-Stellung, durch negative vornehmlich nach der ortho-para-Stellung gelenkt wird. Dabei sind am Kohlenstoff des Benzolkerns positiv: SO_3H, NO_2, CH:O, $CH:NO_2H$, COOH, COO · Alkyl, $CO\cdot NH_2$, CO · Alkyl, CO · COOH, C · OH, CN, CCl_3, $\overset{V}{N}H_3X$, $\overset{V}{N}H_2(Alkyl)X$, $\overset{V}{N}H(Alkyl)_2X$, $\overset{V}{N}H_2(Acyl)X$; negativ sind: F, Cl, Br, J, OH, O · Alkyl, O · Acyl, $\overset{III}{N}H_2$, $\overset{III}{N}H\cdot Alkyl$, $\overset{III}{N}(Alkyl)_2$, $\overset{III}{N}H\cdot Acyl$, $\overset{III}{N}:\overset{III}{N}$, CH_3, CH_2Alkyl, $CH(Alkyl)_2$, $C(CH)_3$, CH_2Cl, $CH_2O\cdot NO_2$, $CH_2\cdot SO_3H$, $CH_2NH_2CH_2\cdot CN$, $CH_2\cdot COOH$, $CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$, $CH:CH\cdot COOH$, $CH:CH\cdot NO_2$, $C:C\cdot COOH$, C_6H_5. Entsprechend dieser Theorie ist der Ammoniumsalzrest $N(R_3)X$, wie Versuche bestätigten, in seinem lenkenden Einfluß bei Bromierung und Nitrierung den negativen Radikalen zuzurechnen. Ferner wurde die Nitrierung von Benzotrichlorid studiert, die sich zwar nicht mit Salpetersäure ohne Angriff der Seitenkette, wohl aber mit Stickstoffpentoxyd in Tetrachlorkohlenstoff durchführen ließ. Dabei ergab sich vorwiegend Orientierung nach der meta-Stellung. Derselbe Umschlag im Vorzeichen, den man beim Übergang von $\overset{-}{C}H_3$ in $\overset{-}{C}H_2OH$, $\overset{+}{C}H:O$ und $\overset{+}{C}OOH$ findet, erfolgt also auch in der Reihe $\overset{-}{C}H_3$, $\overset{-}{C}H_2Cl$, $\overset{+}{C}H\cdot Cl_2$, $\overset{+}{C}Cl_3$. Auf diesen Anschauungen fußend, nimmt Vorländer weiter an, daß sich der Gegensatz zwischen Benzolkern und anhaftendem Radikal auf die einzelnen Kohlenstoffatome des Benzolkerns selbst überträgt, entsprechend der Formel:

Digitized by Google



für ein positiv monosubstituiertes Benzol und der Formel:

für ein negativ substituiertes. Bei der Bildung von Disubstitutionsprodukten durch Nitrierung, Sulfierung und Halogenierung wird derjenige Wasserstoff am leichtesten herausgenommen, der am negativen Benzolkohlenstoff haftet, somit am stärksten positiv ist und im größten Gegensatz zum Benzolkern steht. Umgekehrt werden negative Reste wie Halogen, O-Alkyl, Aminyl leichter eliminiert und durch andere negative Reste ersetzt, wenn sie am stärker positiven Benzol Kohlenstoff stehen. Daraus ergibt sich die leichte Beweglichkeit in o- und p-Stellung, von z. B. Brom in Nitrobrombenzolen, schwere in m-Stellung mit der Erfahrung in Übereinstimmung (Ber., Bd. 52, p. 263).

J. v. Braun und L. Neumann syntetisierten einen Kohlenwasserstoff, der nur in fester Form erhältlich als polymeres o-Divinyl-benzol:

$$C_6H_4(CH{:}CH_2)_2$$

angesehen wird, indem sie β,β-Diamino-o-diäthylbenzol $C_6H_4(CH_2CH_2NH_2)_2$ erschöpfend methylierten, das erhaltene Jodid:

$$(CH_3)_2N\cdot CH_2CH_2C_6H_4CH_2CH_2N(CH_3)_3J$$

in das entsprechende Ammoniumhydroxyd:

$$(CH_3)_2N\cdot CH_2CH_2C_6H_4CH_2CH_2N(CH_3)_3OH$$

überführten und dieses erwärmten. Dabei resultiert neben geringen Mengen des ungesättigten Amins $(CH_3)_2N\cdot CH_2CH_2C_6H_4CH{:}CH_2$ unter Dimethylaminabspaltung o-Divinyl-benzol (Ber., Bd. 53, p. 109).

Amine.

Ausgehend vom β-Bromäthyl-methylanilin: $C_6H_4N(CH_3)CH_2CH_2Br$ gelang es J. v. Braun und G. Kirschbaum N-Methylvinylanilin: $C_6H_4N(CH_3)CH{:}CH_2$ herzustellen, indem sie die Halogenverbindung mit Trimethylamin in das quartäre Bromid: $C_6H_4N(CH_3)CH_2CH_2N(CH_3)_3Br$ überführten und die zugehörige Ammoniumbase im Vakuum erhitzten. Die so gewonnene Vinylbase ist eine wasserhelle Flüssigkeit, von stechendem,

Digitized by Google

an Form- oder Acetaldehyd erinnerndem Geruch. Beim Stehen wird sie unter Polymerisation dickflüssig. Charakteristisch ist ferner die leichte Abspaltbarkeit des Vinylrestes in Berührung mit Säuren, wobei Methylanilinsalze entstehen (Ber., Bd. 52, p. 2261).

Dieselben Autoren beobachteten, daß γ-Brompropylmethylamin $C_6H_5N(CH_3)CH_2CH_2CH_2Br$ aus Trimethylenbromid und Methylanilin direkt nicht isolierbar ist, weil sich die zweifellos gebildete Brombase vom Methylanilin nicht trennen ließ. Dabei fanden sie, daß derartige Basen allgemein beim Erhitzen mit Salzsäure Brom gegen Chlor austauschen. Das bei derartiger Behandlung des Rohproduktes resultierende Chlorpropylmethylamin ließ sich nun leicht reinigen, mit Bromwasserstoff konnte aus ihm die Bromverbindung unschwer bereitet werden (Ber., Bd. 52, 1716).

Alph. Mailhe untersuchte die katalytische Hydrierung der Schiffschen Basen nach der Sabatierschen Methode und erhielt dabei lediglich unter Reduktion der Doppelbindung sekundäre Amine z. B. aus Benzylidenanilin Phenylbenzylamin (Bull. Soc. Chim. [4], Bd. 25, p. 321).

Diazoverbindungen, Hydrazoverbindungen.

Nachdem K. H. Meyer früher gezeigt hatte, daß Phenoläther mit Diazoverbindungen zu kuppeln vermögen (vgl. diese Fortschr., Bd. X, p. 237), gelang ihm jetzt der Nachweis, daß Hydroxyl-, Alkoxyl- oder Aminogruppen für Kuppelungsreaktionen nicht notwendig sind, denn es glückte ihm durch Auswahl geeigneter Kohlenwasserstoffe mit Diazoverbindungen gut krystallisierende Azoverbindungen zu erhalten. Als kuppelungsfähig erwiesen sich Butadien, Isopren, α-Methylbutadien, und vor allem β,γ-Dimethylbutadien: so vereinigt sich z. B. Butadien mit diazotiertem Dinitranilin zum Dinitrobenzol-azo-α,γ-butadien $CH_2{:}CH{\cdot}CH{:}CH{\cdot}N{:}NC_6H_3(NO_2)_2$. Der Reaktionsverlauf läßt sich in diesen Fällen am einfachsten bei Annahme einer primären Addition an die Doppelbindung deuten:

$$\begin{array}{l} C_2H_3\cdot CH \quad OH \\ \quad\| \quad + \quad | \\ \quad CH_2 \quad N{:}NR \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_2H_3\cdot CH(OH) \\ \quad | \\ \quad CH\cdot N{:}NR \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C_2H_3CH \\ \quad\| \\ \quad CH\cdot N{:}N\cdot R \end{array}$$

(Ber., Bd. 52, p. 1468).

Über eine neue Körperklasse aus Diazoverbindungen und Cyanalkalien berichten Gustav Heller und Marie Meyer. Bei der Einwirkung von wässeriger Benzoldiazoniumchloridlösung auf Cyankali in Gegenwart von überschüssigem Alkali scheidet sich nach einiger Zeit ein unbeständiges rotes Salz aus. Beständiger ist die zugehörige freie Verbindung, die in roten Nadeln krystallisiert. Ihr wird auf Grund ihres Verhaltens folgende Formel

$$C_6H_5\cdot N_2$$
$$C_6H_5N_2 - O\cdot C{:}NH$$

zugeschrieben (Ber., Bd. 52, †. 2287).

Nitroderivate des Hydrazobenzols sind durch direkte Nitrierung nicht erhältlich. Dagegen gelangt man nach M. Giua zu ihnen bei der Umsetzung von Phenylhydrazin und Polynitroverbindungen mit einer beweglichen Nitrogruppe, z. B. entsteht aus Trinitrotoluol das 2,4-Dinitro-5-methylhydrazobenzol $C_6H_5NH\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2(CH_3)$ (Gazz. Chim. Ital., Bd. 48, II, p. 8).

Digitized by Google

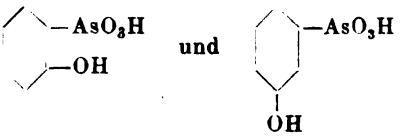
S. Goldschmidt erhielt bei der Oxydation von Triphenylhydrazin $(C_6H_5)_2N \cdot NH \cdot C_6H_5$ mit Bleisuperoxyd in Methyläther bei Luftausschluß eine blaue Lösung, deren Farbe auf der Bildung von Triphenylhydrazyl beruht. Beim Eindampfen scheidet sich Hexaphenyltetrazan:

$$(C_6H_5)_2N(C_6H_5)N \cdot N(C_6H_5)N(C_6H_5)_2$$

nahezu farblos aus. Beim Behandeln mit Lösungsmitteln wird unter Dissoziation die blaue Farbe teilweise regeneriert, was den Erfahrungen Wielands bei tetrasubstituierten Hydrazinen (vgl. diese Fortschr., Bd. V, p. 149) entspricht. Gehaltsbestimmungen von Triphenylhydrazyl in Lösungen waren mit Hydrochinon möglich, womit quantitativ Chinon und Triphenylhydrazin sich bildet (Ber., Bd. 53, p. 44).

Arsenverbindungen.

W. A. Jacobs und M. Heidelberger gewannen die o- und m-Oxyphenylarsinsäuren, indem sie die entsprechenden Arsanilsäuren diazotierten.

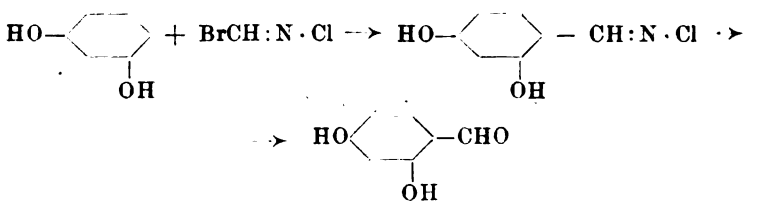


Die p-Verbindung bildet sich bekanntlich bei direkter Arsenierung des Phenols (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 41, p. 1440).

Ferner stellten sie eine Reihe von N-Substitutionsprodukten der Arsenilsäure her, wobei die Reaktionsfähigkeit der freien Aminogruppe ausgenutzt wurde (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 41, p. 1581).

Phenole.

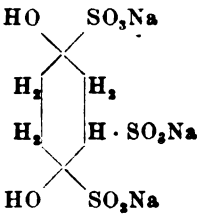
Eine neue Methode zur Synthese von Oxyaldehyden, die der Gattermannschen aus Phenolen und Blausäure und der Höschschen Ketonsynthese aus Phenolen und Nitrilen (vgl. diese Fortschr., Bd. XII, p. 213) ähnelt, gibt P. Karrer an. Sie besteht in der gleichzeitigen Einwirkung von Bromcyan und Salzsäuregas in Gegenwart von Chlorzink auf Phenole. Das Gasgemisch wirkt hier als Chloridbromid der Imidokohlensäure, das nicht existenzfähig zu sein scheint. So gewinnt man aus Resorcin den Resorcinaldehyd:



(Helv. Chim. Acta, Bd. 2, p. 89).

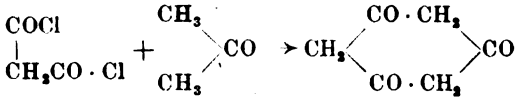
Eigentümlich verläuft, wie Walter Fuchs und Benno Eisner berichten, die Umsetzung von Hydrochinon mit Bisulfit bei längerer Einwirkung entsteht das Natriumsalz einer Trisulfosäure, dem die Formel:

Digitized by Google



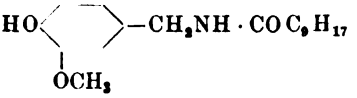
zugeschrieben wird. Dabei wird angenommen, daß Hydrochinon zunächst in der tautomeren Chinonform Bisulfitverbindung bildet, die sich dann in die Sulfosäure umlagert. Bei der Oxydation mit Permanganat gab die Säure Bernsteinsäure, Oxalsäure und wenig Äpfelsäure (Ber., Bd. 52, p. 2281).

Eine einfache Bildung des Phloroglucins aus aliphatischen Stoffen fand T. Komninos. Es entsteht bei der Reaktion zwischen Aceton und Malonylchlorid, in Anwesenheit von Calciumcarbonat.



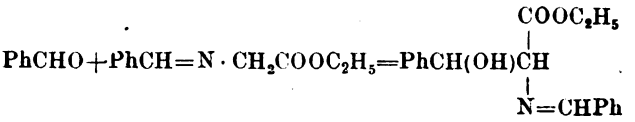
Als Nebenprodukt wurde eine Halogenverbindung in roten Krystallen isoliert, die beim Kochen mit Wasser und Marmor Phloroglucin ergab. Ihr wird die Formel $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Cl$ zuerteilt (Bull. Soc. Chim de France, Bd. 43, p. 449).

E. K. Nelson beschäftigte sich mit dem Capsaicin, dem scharf schmeckenden Bestandteil des Cayennepfeffers. Es lieferte bei der Säurehydrolyse eine Base, die sich als 3-Oxy-4-methoxybenzylamin (Vanillylamin) erwies; sie ließ sich aus Vanillinoxim durch Reduktion herstellen. Bei alkalischer Hydrolyse wurde eine Decylensäure $C_{10}H_{18}O_2$ gebildet. Danach wird dem Capsaicin die Konstitutionsformel:



zugeschrieben (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 41, p. 1115).

Karl W. Rosenmund und H. Dornsaft fanden ein geeignetes Verfahren, um Oxy- und Dioxyserine herzustellen, indem sie aromatische Aldehyde in ätherischer Lösung mit Glykokollester bei Gegenwart von Natrium kondensierten. Dabei reagieren 2 Mol. Aldehyd mit 1 Mol. Glykokollester indem die zunächst gebildete Benzylidenverbindung unter Aldolkondensation sich mit einem zweiten Mol. Aldehyd vereinigt:



Hierbei wird die Estergruppe teilweise verseift. Aus den so erhaltenen Natriumsalz erzeugt Säure unter Wasseraufnahme und Aldehydabspaltung die Oxyaminosäure $PhCH(OH)CH(NH_2) \cdot COOH$. So gewinnt man aus Benzaldehyd das Phenylserin. Handelt es sich um die Herstellung von Oxy-

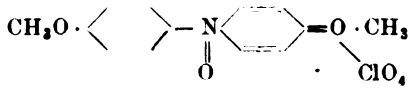
Digitized by Google

serinen, so geht man von Oxyaldehyden aus, in denen man die Hydroxylgruppe vor dem Angriff des Natriums durch Einführung der Carboxalkylgruppe schützt. Von den so hergestellten Oxyserinen hat besonders das 3,4-Dioxyserin $(HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2)COOH$, synthetisierbar aus Protocatechualdehyd, wegen seiner nahen Beziehung zum Adrenalin,

$$(HO)_2C_6H_3CH(OH) \cdot CH(NH_2)CH_3$$

Interesse (Ber., Bd. 52, p. 1734).

Kurt H. Meyer und Hans Gottlieb Billroth beobachteten bei den meisten Phenoläthern bei der Einwirkung von Salpetersäure das Auftreten intensiver Farben. Es gelang die dabei gebildeten Farbsalze als Perchlorate in gut krystallisierter Form zu erhalten. Diese prachtvoll gefärbten Salze sind als chinoide Oxoniumsalze zu betrachten, z. B. ist dem aus Anisol entstehenden Salz die Formel:

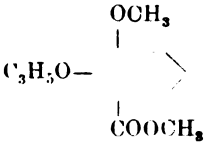


zuzuschreiben. In saurer Lösung werden sie von Zinnchlorür, schwefliger Säure oder Jodnatrium in Essigsäure zu Diphenylaminen reduziert. Bei dem Versuch, die noch unbekannte Pseudobase $CH_3O \cdot C_6H_4N:O(OH) \cdot C_6H_4OCH_3$ aus dem mit Anisol erhaltenen Farbsalz zu isolieren, ergab sich, daß das Perchlorat beim Behandeln mit trocknem Alkali in Aceton, mit Pyridin, Jodnatrium in Aceton oder Zinkstaub und Aceton zum Teil in Dianisylstickstoffoxyd $CH_3O \cdot C_6H_4NO \cdot C_6H_4OCH_3$ übergeht, ein Derivat des vierwertigen Stickstoffs, dessen Grundkörper, das Diphenylstickstoffoxyd durch Oxydation von Diphenylhydroxylamin (vgl. diese Fortschr., Bd. X, p. 234) erhalten worden ist. Aromatische Derivate des Stickstoffdioxyds können demnach nicht nur durch Oxydation der arylsubstituierten Hydroxylamine, sondern auch durch Reduktion von Salpetersäuresubstitutionsprodukten gewonnen werden. Merkwürdigerweise gibt Dianisylstickstoffoxyd mit Mineralsäuren oder bei der Oxydation die Farbsalze zurück (Ber., Bd. 52, p. 1476).

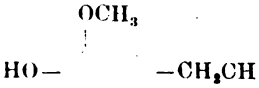
L. Claisen und Mitarbeiter haben ihre Studien über die Umlagerung von Phenolallyläthern in die isomeren Allylphenole (vgl. diese Fortschr., Bd. VII, p. 65) fortgesetzt. So lagert sich Phenolallyläther $C_6H_5 \cdot OC_3H_5$, aus Phenol mittels Allylbromid herstellbar, beim Kochen in einer Kohlensäureatmosphäre in o-Allylphenol $(HO)C_6H_4 \cdot C_3H_5$ im wesentlichen um. Durch weitere Allylierung in analoger Weise sind Di- und Triallylphenol zugänglich. Bei den Umlagerungen wird zuerst die eine, dann die zweite o-Stellung und zuletzt die p-Stellung zum Hydroxyl besetzt. Mono- und Diallylphenol lassen sich nitrosieren und zu den entsprechenden Aminen reduzieren. Bei der Hydrierung nach Paal und Skita werden die drei Allylphenole zu den entsprechenden Propylderivaten reduziert. Auch aus den am Sauerstoff allylierten Phenolcarbonsäuren können Allylphenole gewonnen werden. Diese Säuren lagern sich, wenn die vom Allyl bevorzugte o-Stellung zum Hydroxyl frei ist, zunächst ohne Kohlensäureabspaltung zu C-Allylphenolcarbonsäuren um, die erst bei stärkerem Erhitzen Kohlensäure verlieren. Ist aber ein Übertritt des Allyls in die o- oder p-Stellung nur unter Verdrängung der dort befindlichen Carboxylgruppe möglich, so entsteht direkt unter Kohlensäureabspaltung ein Allylphenol. Die Kohlensäureabspaltung aus

Digitized by Google

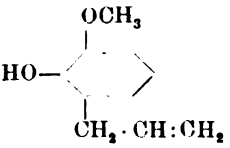
den kernallylierten Phenolkarbonsäuren verläuft beim bloßen Erhitzen häufig nicht glatt, ist aber dann beim Kochen mit tertiären Basen, besonders Dimethylanilin gut zu erreichen. Auch bei den Aminophenolen lassen sich ähnliche Allylätherumlagerungen bewerkstelligen, so werden p-Aminophenolallyläther und sein Acetylderivat beim Erhitzen in das entsprechende C-Allylderivat verwandelt. Im speziellen ließ sich mit Hilfe der Umlagerungsmethode eine Synthese des Eugenols ausführen: Guajacolallylätherearbonsäureester



gab bei Umlagerung, nachfolgender Verseifung und Kohlensäureabspaltung p-Eugenol:

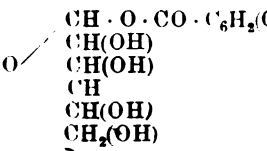


dagegen bei vorangehender Verseifung, nachträglicher Umlagerung und Spaltung o-Eugenol:



(Ann. de Chem., Bd. 418, p. 69).

In der Vermutung, daß das aus Zackengallen gewonnene chinesische Tannin als wesentlichen Bestandteil eine Pentadigalloylglucose enthalte, kuppelten Emil Fischer und Max Bergmann die synthetisch zugänglichen Chloride der Pentacetylverbindungen von m- und p-Digallussäure (vgl. diese Fortschr., Bd. XIV, p. 36) mit α- und β-Glucose in Gegenwart von Chinolin. Durch vorsichtige Verseifung ließen sich aus den Kupplungsprodukten die Acetylgruppen entfernen. Eine so erhaltene Penta-m-digalloyl-β-glucose erwies sich als dem chinesischen Tannin sehr ähnlich. Denselben Autoren glückte die Synthese des im chinesischen Rhabarber enthaltenen Glucogallins, das sich als identisch mit einer künstlich bereiteten Monogalloylglucose:

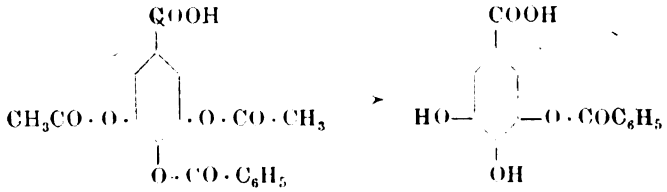


herausstellte. Sie wurde aus dem Silbersalz der Triacetylgallussäure und Acetobromglucose oder aus Tetraacetylglucose und Triacetylgalloylchlorid in Anwesenheit von Chinolin und Entfernen der Acetylgruppen aus dem Kupplungsprodukt hergestellt. Die als β-Glucose anzusehende Substanz ändert ihre Drehung in Berührung mit schwachen Basen sehr leicht, wobei Umlage-

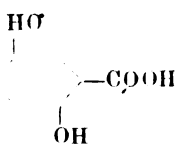
Digitized by Google

rung zu einer α-Galloylglucose anzunehmen ist (Ber., Bd 51, p. 1760; Bd. 52, p. 829).

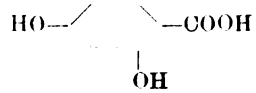
Nachdem Emil Fischer und Mitarbeiter früher bei der Verseifung von Pentacetyl-p-digallussäure anstatt der p-Säure unter Umlagerung m-Digallussäure erhalten hatten (vgl. diese Fortschr., Bd. XIV, p. 36) und ähnlich aus der Diacetylverbindung der 4-Benzoylgallussäure bei der Verseifung 3-Benzoylgallussäure:



wobei eine Wanderung des Benzoyls vom p- zu einem m-Hydroxyl der Gallussäure erfolgte, sowie analoge Erscheinungen bei der Protocatechusäure beobachtet hatten, prüften Max Bergmann und Paul Dangschat die Verhältnisse bei der β-Resorcylsäure



und der Gentisinsäure



d. h. Säuren, die die Hydroxylgruppen in meta- oder para-Stellung zueinander enthalten. Hier ließen sich keine Umlagerungserscheinungen beobachten. Es wurden je zwei stabile isomere Benzoylderivate hergestellt, die paarweise durch Verschiebung von Benzoyl ineinander hätten übergehen können. Hieraus und aus dem übrigen Tatsachenmaterial ergibt sich, daß die bei den Abkömmlingen der Gallussäure und Protocatechusäure vorkommenden Umlagerungen auf solche Verbindungen beschränkt sind, die die Phenolgruppen in ortho-Stellung zueinander enthalten (Ber., Bd. 52, p. 371).

Zur Synthese von Depsiden lassen sich nach Emil Fischer und A. R. Kadisadé ebensogut wie die Carbomethoxyderivate der Phenolcarbonsäuren deren Acetylderivate verwenden (Ber., Bd. 52, p. 72).

Selenverbindungen.

Nach A. Schoeller lassen sich aromatische Selenverbindungen in einfacher Weise herstellen, indem man Alkalipolysulfidlösungen, die sich bequem durch Zusammenreiben von gepulvertem Kaliumhydroxyd mit überschüssigem roten gefällten Selen oder besser durch Zusammenschmelzen mit schwarzem Selen bei etwa 140° und Lösen der Schmelze in Eiswasser erhalten lassen, mit Diazoverbindungen umsetzt. So gibt diazotierte Anthranilsäure Di-

Digitized by Google

phenyldiselenid-o,o′-dicarbonsäure neben wenig Diphenylselenid-o,o′-dicarbonsäure (Ber., Bd. 52, p. 1518).

Zu einer p-Xylol-selenosäure $(CH_3)_2[1,4]C_6H_3[2]SeO_3H$ gelangten Richard Anschütz und Mitarbeiter, als sie Essigsäureanhydrid auf Selensäure in Gegenwart von p-Xylol einwirken ließen. Ebenso erhielten sie mit o-Xylol eine o-Xylolselenosäure. Bei manchen aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie bei Mesitylen versagt die Methode, da die Selensäure unter Abscheidung von Selen oxydierend wirkt (Ber., Bd. 52, p. 1860).

Carbonsäuren.

Versuchen von Karl W. Rosenmund und Erich Stuck zufolge gelingt der Ersatz aromatisch gebundenen Halogens gegen Cyan, wenn man die betreffende Halogenverbindung mit Kaliumcyanid in wässeriger oder alkoholisch-wässeriger Lösung im geschlossenen Rohr auf ca. 200° unter Beifügung von Kupfercyanür erhitzt. Dabei entsteht primär das zugehörige Nitril, das jedoch sofort verseift wird, so daß nach Beendigung des Erhitzens gleich die fertige Säure vorliegt; man erhält so z. B. aus Brombenzol nahezu die berechnete Menge Benzoesäure (Ber., Bd. 52, p. 1749).

Eine neue chemische Spaltung der Mandelsäure fanden P. Karrer und Mitarbeiter, als sie Acetobromglucose mit mandelsaurem Silber kuppelten. Sie beobachteten nämlich, daß bei der Umsetzung mit l-mandelsaurem Silber neben dem l-Mandelsäure tetraacetylglucoseester

$$C_6H_5CH\cdot(OH)CO\cdot O\cdot C_6H_7O_5(CO\cdot CH_3)_4$$

und der Tetraacetylglucosido-l-mandelsäure:

$$C_6H_5CH(COOH)O\cdot C_6H_7O_5(COCH_3)_4$$

reichliche Mengen einer Verbindung:

$$\begin{array}{c} C_6H_5CH\cdot COOC_6H_7O_5(COCH_3)_4 \\ | \\ O\cdot C_6H_7O_5(CO\cdot CH_3)_4 \end{array}$$

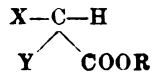
sich bilden, die aus den beiden erstgenannten Substanzen durch Eintritt eines zweiten Zuckerrestes entstehen kann. Eine solche Verbindung liefert nun d-mandelsaures Silber nicht. Aus dem Silbersalz der inaktiven Mandelsäure resultierte daher derselbe Tetraacetylglucosidomandelsäuretetraacetylglucoseester, wie aus dem der l-Mandelsäure. Da sich aus diesem die Zuckerreste leicht abspalten lassen, so ist damit eine rein chemische Spaltung der Mandelsäure ausgeführt. Gegenüber der Methode von Marckwald und Mc Kenzie, die auf der Veresterung von Säuren mit optisch aktiven Alkoholen beruht, hat diese den Vorteil, daß das Kupplungsprodukt in optisch-reiner Form erhalten wird. Das verschiedene Verhalten der d- und l-Mandelsäure dem Zuckerrest gegenüber wird auf räumliche Gründe zurückgeführt (Helv. chim. Acta, Bd. 2, p. 242, 425).

Einen Fall von asymmetrischer Synthese fand Richard Weiß, als er l-Menthol auf ein Ketoketen der Form

$$\begin{array}{c} X - C : C : O \\ | \\ Y \end{array}$$

(gewählt wurde Phenyl-p-tolylketen) einwirken ließ. Die unsymmetrischen Ketoketene geben mit Alkoholen Ester von disubstituierten Essigsäuren

Digitized by Google



die im Säurerest ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Es war nun möglich, daß bei Verwendung eines optisch aktiven Alkohols eine Verbindung entstehen würde, deren Säurerest selbst optisch aktiv nur in d- oder l-Form und nicht als Racemat auftrat. In der Tat resultierte bei dem Versuch der d-Phenyl-p-tolylessigsäure-l-menthylester. Beim Verseifen erfolgte Racemisierung der Säure (Monatsh. f. Ch., Bd. 40, p. 391).

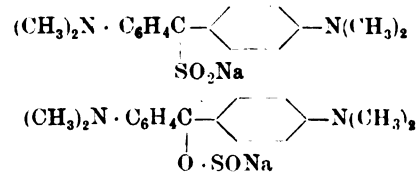
Vierwertiger Stickstoff.

In Fortsetzung seiner Untersuchungen über Diphenylstickstoffoxyd $(C_6H_5)N{:}O$ (vgl. oben) prüfte H. Wieland mit Karl Roth sein Verhalten gegenüber Stickoxyd, Triphenylmethyl und Stickstoffdioxyd. Mit letzterem wurde das dunkelrote Bis-p-nitrophenyl-stickstoffoxyd $(O_2N \cdot C_6H_4)_2N{:}O$ erhalten (Ber., Bd. 53, p. 210).

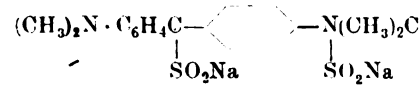
III. Mehrkernige aromatische Verbindungen.

Triarylmethangruppe.

Bekanntlich werden Farbstoffe im allgemeinen von Hydrosulfit zu ihren Leukoverbindungen reduziert, im speziellen entstehen diese bei verschiedenen Triphenylmethanfarbstoffen bei der Reduktion in neutraler alkoholischer Lösung. Läßt man jedoch, wie H. Wieland fand, das Hydrosulfit in alkalisch-wässeriger Lösung einwirken, so tritt zwar sehr rasch Entfärbung ein, ohne daß jedoch das Hydrierungsprodukt zur Abscheidung kommt. Die erhaltenen Lösungen verhalten sich wie Küpen; sie besitzen ein außerordentliches Autoxydationsvermögen und bilden an der Luft den Farbstoff augenblicklich zurück. Beim Krystallviolett und beim Malachitgrün konnten die Reduktionsprodukte in reinem krystallisierten Zustand isoliert werden. Sie sind als Salze der Triarylmethansulfinsäure oder des isomeren sauren Sulfoxylsäureesters:



aufzufassen. Als Zwischenprodukt wird dabei eine Substanz



angenommen, indem sich in erster Phase ein Mol Hydrosulfit mit den beiden hälftigen Radikalen SO_2Na an die Enden des chinoiden Systems addiert, und dann Abspaltung von NaCl und SO_2 erfolgt. Die Reaktion verläuft ähnlich, wie bei den basischen auch bei sauren Triphenylmethanfarbstoffen, nur werden sie etwas langsamer angegriffen (Ber., Bd. 52, p. 880).

Digitized by Google

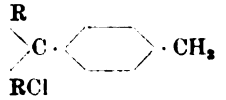
Derselbe Autor untersuchte mit einigen Mitarbeitern die Umsetzung von Triphenylchlormethanen mit Diarylaminen. Dabei gelangte er nicht zu Triphenylmethyl-diarylaminen vom Typus $(C_6H_5)_3CN\cdot(C_6H_5)_2$, wie sie die durch Dissoziation von ditertiären aromatischen Hydrazinen entstehenden Diarylstickstoffe mit Triphenylmethyl zusammen nach früheren Beobachtungen liefern, sondern Isomere, die nicht wie jene mit Säuren in Triarylcarbinol und Diarylamin zerlegt werden und bei höherer Temperatur unter Färbung dissoziieren, vielmehr in beiden Fällen beständig sind. Die neuen Verbindungen sind als p-Anilino-tetraphenylmethane $(C_6H_5)_2C\cdot C_6H_4NH\cdot C_6H_5$ aufzufassen, die durch Umlagerung der primär entstandenen Triarylmethyldiarylamine gebildet werden. In der Tat konnten letztere beim Erhitzen zu den gleichen Isomeren umgelagert werden. Führt man die Umsetzungen von Triarylchlormethanen mit p-substituierten Diarylaminen z. B. p-Ditolylamin aus, so gewinnt man auch nicht das primäre Einwirkungsprodukt, sondern ein Benzhydryltriphenylamin: $(C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4N(C_6H_4CH_3)_2$, wobei Wanderung des Ditolylaminrestes in die p-Stellung eines Benzolkernes anzunehmen ist (Ber., Bd. 52, p. 893).

Während bisher nur Tetraarylderivate des Chinodimethans

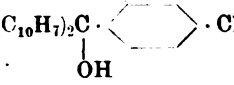
$$(C_6H_5)_2C:C_6H_4:C(C_6H_5)_2$$

bekannt waren, bemühten sich W. Schlenk und Egon Meyer, solche mit freier Methylengruppe herzustellen, es glückte ihnen einige as-Diaryl-p-chinodimethane

so das Phenyl-o-tolyl-chinodimethan und das Phenyl-α-naphthylchinodimethan in reiner Form zu isolieren. Herstellen ließen sie sich aus den entsprechenden ωω-Diaryl-ωω-chlor-p-xylolen:



unter Salzsäureentziehung am besten beim Erwärmen mit Pyridin in einer Kohlensäureatmosphäre. In fester Form sind die so gewonnenen Methylenverbindungen dunkelblau oder violettblau gefärbt, sind demnach auffallenderweise von tieferer Farbe, als die bekannten Tetraarylchinodimethane. Sie neigen sehr zu Polymerisation, werden an der Luft sofort unter Sauerstoffaufnahme entfärbt. Entfärbung bewirken auch Halogene, ätherische Ferrichloridlösung und Chlorwasserstoff. Das Di-α-naphthylchinodimethan wurde nur in Lösungen von rotvioletter Farbe erhalten; es entsteht beim Erhitzen kleiner Mengen von Dinaphthyl-p-tolylcarbinol:



und geht beim Behandeln der Schmelze mit Benzol in Lösung (Ber., Bd. 52, p. 8).

In Fortsetzung ihrer Arbeiten über Triphenylmethylschwefelverbindungen (vgl. diese Fortschr., Bd. X, p. 239) gelangten D. Vorländer und Ernst Mittag zum Triphenylmethylsulfid $[(C_6H_5)_3C]_2S$ und führten

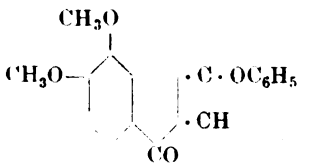
Digitized by Google

das Thiocarbinol: $(C_6H_5)_3C \cdot SH$ in gelbes Triphenylmethylschwefelchlorid $(C_6H_5)_3C \cdot S \cdot Cl$, farbloses Sulfamid: $(C_6H_5)_3C \cdot S \cdot NH_2$ und grünes Thionitrit: $(C_6H_5)_3C \cdot S \cdot NO$ über (Ber., Bd. 52, p. 413).

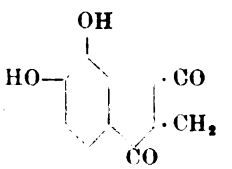
IV. Kondensierte Kerne.

Inden, Naphthalin.

S. Ruhemann behandelte die von ihm synthetisierte 2,3-Dimethoxy-β-phenoxyzimtsäure: $CO_2H \cdot CH : C(OC_6H_5)(1)C_6H_2(2,3)(OCH_3)_2$ mit Phosphorpentachlorid und danach mit Aluminiumchlorid: er gelangte dabei zum Phenyläther des 3-Oxy-4,5-dimethoxyindons:

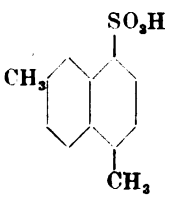


das mit Jodwasserstoff unter Abspaltung von Phenol und Methylgruppen in das 3,4,5-Trioxyindon bzw. sein Tautomeres, das 4,5-Dioxy-1,3-indandion:



übergeht (Ber., Bd. 53, p. 274).

R. Weißgerber und O. Kruber glückte es, aus einer Steinkohlenteerölfraktion vom Siedepunkt 260—265° 1,6-, 2,6- und 2,7-Dimethylnaphthalin zu isolieren, und zwar über ihre Sulfosäuren, indem die Sulfurierung bald in der Kälte, bald bei höherer Temperatur vorgenommen wurde. In der Kälte gewinnt man eine 1,6-Dimethylnaphthalin-4-sulfosäure:



aus der mit Wasserdampf 1,6-Dimethylnaphthalin als Öl erhalten wurde. Sulfurierung in der Wärme dagegen führte zu einer 2,6-Dimethylnaphthalin-7-sulfosäure:

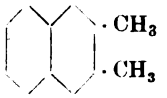
die bei der Spaltung das schon bekannte feste 2,6-Dimethylnaphthalin ergab. Der reine Kohlenwasserstoff liefert bei der Sulfurierung in der Kälte eine

Digitized by Google

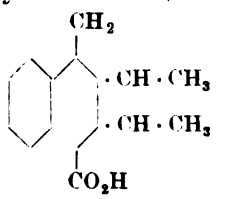
8-Sulfosäure, die leicht löslich ist und daher bei der Sulfurierung der Kohlenwasserstoffgemische nicht zur Abscheidung gelangt. Isoliert konnte ferner das 2,7-Dimethylnaphthalin:

als fester Kohlenwasserstoff werden und bei Aufarbeitung der flüssigen Sulfosäuren das feste 2,3-Dimethylnaphthalin (Ber., Bd. 52, p. 346).

Letzter Kohlenwasserstoff:

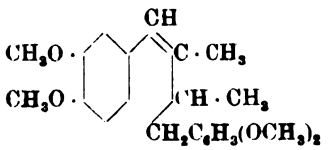


erwies sich nämlich als identisch mit der von G. Schroeter und Mitarbeitern gelegentlich von Untersuchungen über das Guajakharz synthetisierten Verbindung. Dieses Harz liefert bei der Trockendestillation u. a. das Pyroguajacin und das Guajen, letzteres geht bei der Zinkstaubdestillation in Pyroguajacin über. Guajen erwies sich nun als 2,3-Dimethylnaphthalin. Der Konstitutionsbeweis wurde auf synthetischem Wege erbracht, ausgehend von der γ-Phenyl-α,β-dimethyl-buttersäure:



deren Chlorid mit Aluminiumchlorid in ein Keto-methyl-tetrahydronaphthalin umgewandelt werden konnte, das bei weiteren Umsetzungen schließlich 2,3-Dimethylnaphthalin ergab. Auch 1,2-Dimethylnaphthalin wurde auf ähnlichem Wege synthetisiert, da ursprünglich vermutet wurde, daß dieser Kohlenwasserstoff Guajen sei. Pyroguajacin, das eine Hydroxyl- und eine Methoxygruppe enthält, wird danach die Formel:

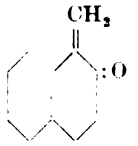
zugeschrieben. Ferner wurde die auf nassem Wege aus dem Guajakharz extrahierbare, krystallinische Guajakharzsäure näher untersucht; dabei ergab sich, daß die Säure optisch aktiv ist und eine olefinische Gruppe enthält. Dem durch Methylieren mit Dimethylsulfat aus der Säure herstellbaren, wohlkrystallisierenden Dimethyläther formulieren die Autoren unter Berücksichtigung seines ganzen Verhaltens folgendermaßen:



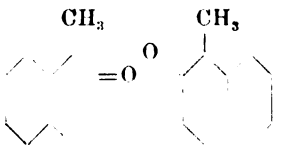
(Ber., Bd. 51, p. 1587).

Digitized by Google

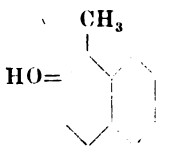
Nach Versuchen von Rudolf Pummerer und Emil Cherbuliez ist das Methylenchinon:



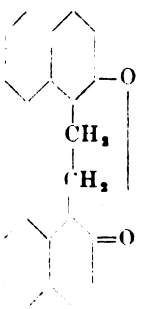
das beim Erhitzen von Dehydro-(methyl-1-naphthol-2):



neben der gleichen Menge Methyl-1-naphthol-2:



gebildet wird, unbeständig und polymerisiert sich sofort zu einem bimolekularen Produkt unter Kohlenstoffbindung, das als Chinoläther

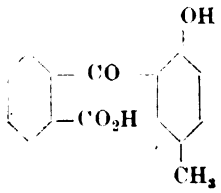


anzusehen ist, da es bei der Reduktion ein farbloses, zweiwertiges, hochschmelzendes Naphthol, das α,β-Dinaphthyl-2-äthan liefert. Nach Ansicht der Autoren sind die bisher beschriebenen Methylenchinone nicht als solche sondern als aromatische Chinoläther anzusprechen (Ber., Bd. 52, p. 1392).

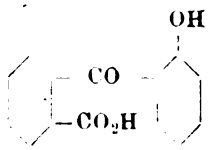
Anthracen, Fluoren.

Fritz Ullmann und Walter Schmidt konnten zeigen, daß man Phenole mit Phthalsäureanhydrid zu Oxybenzoylbenzoesäuren kondensieren kann, die leicht in Oxyanthrachinone überführbar sind, wenn man die Komponenten bei höherer Temperatur, am besten in Acetylentetrachloridlösung aufeinander einwirken läßt. So gewinnt man mit p-Kresol eine Säure der Konstitution:

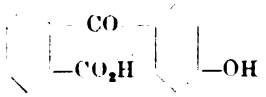
Digitized by Google



Mit Phenol liefert Phthalsäureanhydrid vorwiegend 2-Oxy-2-benzoylbenzoesäure:

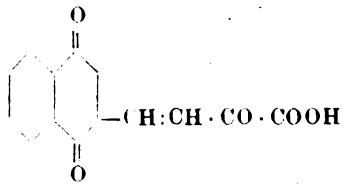


neben dem Kondensationsprodukt in p-Stellung:

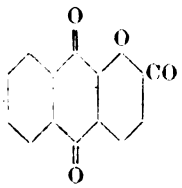


Phenolphthalein bildet sich unter den Versuchsbedingungen nur in kleiner Menge (Ber., Bd. 52, p. 2098).

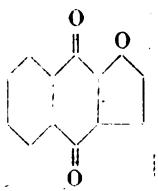
R. Scholl beschäftigte sich eingehender mit der 2-Oxy-1,4-naphthochinon-3-vinylglyoxylsäure:



die bei der Oxydation von Alizarin mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung entsteht (vgl. diese Fortschr., Bd. XIV, p. 40). Unter anderem konnte die Säure in ein Benzocumarinchinon:



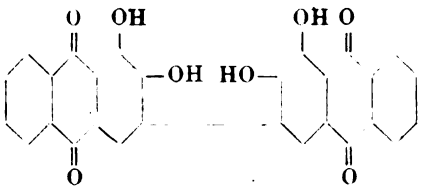
beim Erhitzen ihres Silbersalzes und in ein Naphthofuranchinon:



übergeführt werden (Ber., Bd. 52, p. 1142).

Digitized by Google

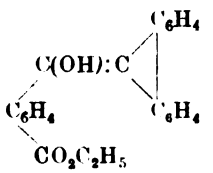
Ganz anders wie mit Ferricyankalium verläuft die Oxydation des Alizarins mit Hypochlorit in alkalischer Lösung. Dabei gewinnt man kein Abbau-, sondern vielmehr ein Aufbauprodukt, das sich als ein Tetraoxy-bianthrachinonyl:



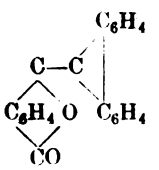
erwies. Es handelt sich hier um keine allgemeiner anwendbare Reaktion. Unter gewissen anderen Bedingungen können aber auch andere Oxyanthrachinone, wie Erythro-oxy-anthrachinon und Chinizarin zu Oxybianthrachinonylen oxydiert werden (Ber., Bd. 52, p. 1829, 2254).

Über schwefelhaltige Derivate des Anthrachinons berichten K. Fries und G. Schürmann (Ber., Bd. 52, p. 2170, 2182).

Wilhelm Wislicenus und Peter Neber fanden, daß sich Fluoren mit Phthalsäureester leicht bei Gegenwart von Natrium kondensiert. Dabei entsteht die Natriumverbindung des Fluorenphthaloylsäureesters:



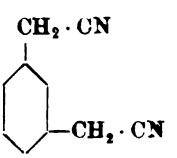
Der freie Ester existiert in zwei desmotropen Formen, von denen die Enolform von gelblicher Farbe, labil, die farblose Ketoform stabil ist. Erstere geht leicht in diese über. Rückverwandlung der Ketoform ist mittels alkoholischem Kali möglich. Beim Erhitzen geht der Ester in das tiefgelbe Phthalylfluoren:



über, das auch aus Fluoren und Phthalsäureanhydrid beim Zusammenschmelzen mit Kaliumacetat gebildet wird (Ann. d. Chem., Bd. 418, p. 274).

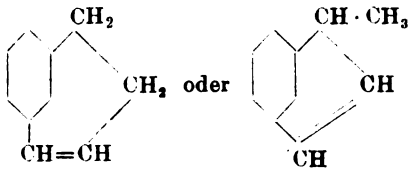
Andere Ringverbindungen.

Zu sehr überraschenden Ergebnissen gelangten J. v. Braun und Mitarbeiter bei der Reduktion von m-Xylylencyanid:



Digitized by Google

Dabei entsteht das entsprechende Diamin nur als Nebenprodukt. Überwiegend wird eine um 1 Mol. NH_3 ärmere Base gebildet, die den stickstoffhaltigen Ring in m-Stellung zum Benzolkern angegliedert enthalten muß. Unterwirft man das dem Amin entsprechende Ammoniumhydroxyd $C_6H_4C_4H_8N(CH_3)_2 \cdot OH$ der Destillation, so resultiert unter Wasser- und Dimethylaminabspaltung ein Kohlenwasserstoff, der bei der Oxydation Isophthalsäure liefert und bei der Reduktion unter Bildung eines gesättigten Kohlenwasserstoffs zwei Atome Wasserstoff aufnimmt. In den Kohlenwasserstoffen sind zweifellos zwei m-Kohlenstoffatome miteinander verknüpft, dem ungesättigten muß eine der Formeln:



zukommen (Ber., Bd. 53, p. 98).

Neue Derivate des Perylens und eine bequeme Darstellungsmethode für den Kohlenwasserstoff beschreiben Fritz Hansgirg und A. Zinke. Sie besteht darin, daß man 2.2′-Dioxy-1,1′-dinaphthyl mit Halogenverbindungen des Phosphors auf höhere Temperatur (400—500°) erhitzt, wobei ein Zusatz von phosphoriger Säure empfohlen wird (Monatsh. f. Ch., Bd. 40, p. 403).

Digitized by Google

Digitized by Google

Die Fortschritte der Kolloidchemie im Jahre 1918.

Von

E. Kindscher.

Kolloidherstellung.

C. Kelber (Ber., Bd. 50, p. 1509—1512) stellte reines beständiges Nickelsol her, indem er eine Lösung von Nickelformiat und Gelatine in Glycerin unter Durchleiten von Wasserstoff vorsichtig auf 200—210° erhitzte. Er erhielt eine kastanienbraune, mit Alkohol mischbare Flüssigkeit, aus der auf Zusatz von Wasser das Kolloid in braunen Flocken ausfiel. Nach dem Trocknen ist es braunschwarz und metallglänzend und löst sich in verdünnter Essigsäure, angesäuertem Wasser, Glycerin und Alkohol mit leuchtend kastanienbrauner Farbe. Der Gehalt an Nickel beträgt 25—30 %. Als Reduktionsmittel können auch Hydrazinhydrat, Hydroxylamin, Formaldehyd usw. verwendet werden. An Stelle des Nickelformiats kann auch das Acetat oder frisch gefälltes Nickelhydroxydul benutzt werden.

Nach D.R.P. 302039 stellt man feinst verteilte Schwefellösungen durch Säurezersetzung von Thiosulfaten oder Alkalisulfiden unter Verwendung von Bisulfat als Fällungsmittel, zweckmäßig im Überschuß, her.

Über die Bildung kolloider Lösungen berichtet L. Berczeller (Biochem. ZS., Bd. 84, p. 175—182). Die sehr langsam verlaufende Reduktion von Goldchloridlösungen mit schwefliger Säure in verdünnten Lösungen kann durch die Anwesenheit geringer Mengen Jodsäure stark beschleunigt werden. Man erhält häufig sehr schöne hellgelbe kolloide Goldlösungen, was mit schwefliger Säure allein nicht der Fall ist. Auch Quecksilbersalze bewirken Beschleunigung, doch waren die Lösungen bei Verwendung von Quecksilberchlorid blau, von Cyanid gelb und von Bromid rot gefärbt. Die Anwesenheit von Schutzkolloiden hemmt die Reaktion sehr stark und man gelangt zunächst zu kaum gefärbten, nur minimal opalisierenden Goldlösungen.

G. Klamp und J. v. Gyulay (Kolloid-ZS., Bd. 22, p. 57—68) beobachteten, daß aus Zinksalzlösungen bei Einwirkung von mit Säure neutralisiertem, sekundärem und tertiärem Natriumarsenat oder auch von Kaliumhydroarsenat bei bestimmter Konzentration harte, durchsichtige Gallerten von der Zusammensetzung $ZnHAsO_4$ entstehen, die sich bei zwei- bis dreimonatigem Stehen oder beim raschen Eintrocknen zu Kristallen umbilden.

G. Jander (Kolloid-ZS., Bd. 23, p. 122—144) arbeitete über Antimonsäuren und Antimonate. Aus seinen Versuchen geht hervor, daß die Eigenschaften der Antimonsäuren stetig mit der Art der Darstellung und ihrer Vorgeschichte sich ändern. Je nach den bei der Entstehung herrschenden Temperaturbedingungen, nach dem Verlauf der Reaktion bei der Bildung und der Zusammensetzung der Mutterlauge entstehen Modifikationen, die sich im Gehalt an Wasser, dessen Bindungsfestigkeit, in der Löslichkeit, sowie im Verhalten gegen Säuren und Alkalien graduell voneinander unterscheiden. Die Unterschiede in den einzelnen Modifikationen beruhen ebenso wie bei den Zinnsäuren auf der Verschiedenheit der Teilchengröße und finden darin zum allergrößten Teil ihre Erklärung. Diesen Beobachtungen ordnen sich die älteren Literaturangaben gut ein. Lösliche Säuren sind offenbar

Digitized by Google

Hydrosole von zumeist nicht großer Beständigkeit, aus welchen die Antimonpentoxydhydrate nach einiger Zeit vollkommen ausflocken. Daher sind auch alle Angaben über die Löslichkeit der Antimonsäuren sehr widerspruchsvoll und kaum reproduzierbar. Aus demselben Grunde ist es verständlich, daß definierte Hydrate des Antimonpentoxyds, Antimonsäuren, welche der Ortho-, Pyro- oder Metaphosphorsäure bezüglich ihrer Zusammensetzung entsprächen, in freiem Zustande nicht dargestellt und nachgewiesen werden können. Verdünnten Alkalien gegenüber zeigen die Antimonpentoxydhydrate ein selektives, stark ausgeprägtes Adsorptionsvermögen. Es bilden sich dabei amorph erscheinende Alkali-Antimonsäure-Verbindungen, deren Zusammensetzung sich stetig ändert, in Abhängigkeit von der Konzentration der über dem Bodenkörper stehenden Laugen. Zu diesen Adsorptionsverbindungen stehen offenbar alle in der älteren Literatur als amorph oder gummiartig bzw. gelatinös beschriebenen Alkaliantimonate in naher Beziehung.

C. Paal und H. Steyer (Kolloid-ZS., Bd. 23, p. 145—158) brachten Gold, Kupfer und Silber in Form der nach dem Paalschen Verfahren dargestellten, durch protalbin- oder lysalbinsaures Natrium geschützten Hydrosole teils mit metallischem Quecksilber, teils mit Quecksilberhydrosol unter verschiedenen Versuchsbedingungen in Berührung. Es gelang den sicheren Nachweis zu führen, daß dabei mit großer Leichtigkeit die kolloidalen Amalgame der drei Metalle entstehen.

Hingewiesen sei auch auf eine Arbeit von L. Hamburger (Kolloid-ZS., Bd. 23, p. 177—199) über „Ultramikroskopische Untersuchungen sehr dünner, durch Verdampfung im Hochvakuum erhaltener Metall- und Salz-Niederschläge."

Eigenschaften.

Über die Größenbestimmung submikroskopischer Partikeln aus optischen und mechanischen Effekten berichtet G. Laski (Ann. d. Phys. [4], Bd. 53, p. 1—26). Der Radius kleiner Kugeln kann erstens durch die Fallgeschwindigkeit oder durch die Brownsche Bewegung bestimmt werden, welch letzteres Verfahren bei Metallen durchweg größere Werte ergibt als die Fallgeschwindigkeit. Hierzu kommt noch ein drittes Verfahren, das aus der Farbe der Teilchen die Ermittelung des Radius gestattet. Verf. vergleicht nun die Resultate dieser Methoden an den hierfür besonders geeigneten submikroskopischen Silberpartikeln, da diese im Dunkelfeld infolge ihres starken Reflexionsvermögens sich besonders gut beobachten lassen. Die lebhaften Farbenunterschiede, die Partikel sehr benachbarter Größe voneinander zu trennen gestattet, können als Wegweiser für die Auswahl und Messung so kleiner Teilchen dienen, bei denen die Methode, eine Serie von Fallzeiten des Einzelpartikels zu messen, versagt. Zum Vergleich wurden kolloide Silberteilchen durch Zerstäubung im elektrischen Lichtbogen im reinsten Stickstoff erzeugt. Für orangefarbene Silberteilchen ergibt sich aus der Fallgeschwindigkeit und aus der Farbe übereinstimmend ein Radius von $10 - 13{,}5 \times 10^{-6}$ cm, für orangegelbe von $9 - 10 \times 10^{-6}$ cm, für gelbe von $7{,}5 - 9 \times 10^{-6}$ cm und für gelbgrüne $7 - 7{,}5 \times 10^{-6}$ cm. Die Brownsche Bewegung ergibt immer größere Radiuswerte und die beiden erstgenannten Verfahren erscheinen ihrer übereinstimmenden Werte wegen somit als die zuverlässigeren. Für kleinere Teilchen als 7×10^{-6} cm ist die Fallgeschwindigkeit zur Messung nicht mehr geeignet. Hier wird die gleiche Farbe als Index

Digitized by Google

gleicher Größe genommen und auf direktem Wege die Verschiebung bestimmt, welche ein Teilchen einerseits unter dem Einfluß der Brownschen Bewegung und der Schwerkraft, anderseits unter der Wirkung der Brownschen Bewegung allein erfährt. Aus dieser Differenz läßt sich dann der Radius bestimmen. Für grüne Teilchen ergeben sich so Radien von $6 - 7 \times 10^{-6}$ cm, für blaue $5 - 6 \times 10^{-6}$ cm und purpurne $4 - 5 \times 10^{-6}$ cm.

In einer zweiten Arbeit beschäftigt sich G. Laski (Phys. ZS., Bd. 19, p. 369—373) mit der Anwendung der Grundempfindungstheorie zur Größenbestimmung submikroskopischer Partikeln.

Über die Beziehungen zwischen Farbe und Dispersitätsgrad erbrachte auch L. Berczeller (Biochem. ZS., Bd. 84, p. 160—174) eine Reihe von Beiträgen.

N. E. Pihlblad (C., II, p. 92 [1918]; Inaug.-Diss. Upsala; ZS. f. phys. Ch., Bd. 92, p. 471—495) berichtet über Lichtabsorption und Teilchengröße in dispersen Systemen und J. Lifschitz (Kolloid-ZS., Bd. 22, p. 53 bis 57) über die Optik disperser Systeme.

F. Kirchhof (Kolloid-ZS., Bd. 22, p. 98—102) beschäftigte sich ebenfalls mit den Beziehungen zwischen Farbe und Dispersitätsgrad und berichtet, daß sich bei den Organosolen der Alkalimetalle der Einfluß der Teilchengröße auf die Farbe nach zwei Richtungen hin erstreckt. Bei ein und demselben Element wandelt sich die Farbe mit zunehmender Teilchengröße ganz analog wie z. B. bei kolloidem Gold, also von rot über violett nach blau und grün. Wählt man aber für die verschiedenen Alkalimetalle die kleinste herstellbare Kolloidteilchengröße, so bemerkt man, daß mit zunehmendem Atomgewicht der Elemente die Farbe ihrer Sole ebenfalls von braun über rot nach violett, blau und grün wandert, also ganz analog wie bei wachsender Teilchengröße ein und desselben Metalls. Wir sind wohl zu der Annahme berechtigt, daß die absolute Größe der kleinsten Kolloidteilchen durch das Atomvolumen der betreffenden Elemente mitbestimmt wird. So versteht man, daß wohl vom Lithium, das ein ähnliches Atomvolumen wie Gold besitzt, ein braunes Sol existieren wird, nicht aber vom Kalium, Rubidium und Cäsium, deren Atomvolumina erheblich größer sind als die von Gold und Lithium. Mit anderen Worten, die kleinsten Kolloidteilchen von Kalium, Rubidium und Cäsium würden erheblich größer sein, als die kleinsten Gold- und Lithiumteilchen und müssen daher ein anderes Licht absorbieren resp. reflektieren als letztere. Voraussetzung hierbei ist, daß die absolute Dichte der Teilchen die gleiche ist wie die des festen Zustandes, was allerdings noch zu beweisen wäre.

Hingewiesen sei auf eine Arbeit W. Bachmanns (Kolloid-ZS., Bd. 23, p. 85—100) über den Feinbau der Gele, in der er die Ergebnisse von Versuchen mit Gelatine-, Alko- und Benzol-Gelen mitteilt.

R. Fürth (Ann. d. Phys. [4], Bd. 53, p. 177—213) studierte die Brownsche Bewegung an einem Einzelteilchen, und zwar einerseits an einer Gummigutt- bzw. Mastixemulsion, die durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit großem Wasserüberschuß hergestellt war, anderseits an einer durch Zerstäuben von Quecksilber im elektrischen Gleichstromlichtbogen unter Wasser hergestellten Quecksilberemulsion. Er maß die Zeiten, die ein Partikelchen braucht, um die Entfernung zwischen zwei gegebenen Punkten zu durchlaufen. Als Wert für die Loschmidtsche Zahl erhielt er so den Wert 86×10^{32} bzw. 53×10^{22}. Während sich die beschriebenen Beobachtungen auf die Brownsche Bewegung eines Teilchens beziehen, das sich nach allen

Digitized by Google

Richtungen ungehindert bewegen kann, wurde weiterhin untersucht, wie die Bewegung durch eine in der Nähe befindliche feste Wand modifiziert wird. Aus diesen Bewegungen wird die Lohschmidtsche Zahl in guter Übereinstimmung mit dem Planckschen Wert zu 64×10^{22} gefunden.

S. Arrhenius (Biochem. Journ., Bd. 11, p. 112—113) studierte die Zähigkeit der Lösungen. Er erörtert auf Grund der vorhandenen Experimentaluntersuchungen die verschiedenen zur Berechnung der Zähigkeit aufgestellten Formeln. Die Formel von Einstein stellt, auf kolloide Lösungen angewendet, ein Grenzgesetz dar. Meist ist die Zähigkeit viel höher als sie das Einsteinsche Gesetz verlangt. Diese Abweichungen sind bedingt durch die Brownsche Bewegung, die nichtkugelige Gestalt der suspendierten Teilchen, die Bildung von Aggregaten mit dem Lösungsmittel, insbesondere Hydratation, oder das Aneinanderhaften von suspendierten Teilchen. Alle diese Umstände wirken auf eine Erhöhung der Zähigkeit hin. Die vom Verf. für die Zähigkeit empirisch gefundene Formel $\log \eta = \Theta c$ gilt für wahre und Pseudolösungen. Abweichungen von ihr werden durch chemische Änderungen, die bei der Verdünnung eintreten, bedingt, wie: das Lösungsmittel kann assoziiert sein und seine komplexen Moleküle können durch Zusatz des Gelösten assoziiert werden. Dieser Vorgang vermindert die Zähigkeit. Denselben dissoziierenden Einfluß mit einer Verminderung von Θ übt auch eine Temperaturerhöhung aus. Eine Dissoziation der Molekeln des Gelösten hat den entgegengesetzten Einfluß, so daß sich die Zähigkeit erhöht. Dem entspricht eine höhere Zähigkeit der Suspensionen mit kugeligen Körnchen im Vergleich zu einer ähnlichen mit größeren Körnchen. Haben die suspendierten Teilchen blätterige Struktur, so bilden sie filzige Aggregate, die in höheren Konzentrationen die Zähigkeit steigern. Eine Assoziation zwischen den Molekeln des Gelösten und des Lösungsmittels erhöht die Zähigkeit. In diesem Falle vermindert der dissoziierende Einfluß erhöhter Temperatur Θ in der Formel.

A. W. Thomas und I. D. Garard (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 40, p. 101—106) verbreiten sich über die Unzulänglichkeit der von Sahlbohm und Fichter vorgeschlagenen Bestimmung der elektrischen Ladung von Kolloiden durch Kapillarität. Danach sollen negativ geladene Kolloide beim Eintauchen von Filterpapier in ihre Dispersionen im Papier aufsteigen, während positive dies nicht tun. Dies gilt, wenn negative Kolloide, wie Gold, Platin, Arsentrisulfid usw. in verdünnten Lösungen vorliegen, jedoch auch wenn positive Kolloide wie Ferrioxyd in konzentrierter Form vorliegen. Anderseits können sich negative Kolloide, wenn sie in konzentrierter Form hergestellt sind, wie sonst positive verhalten, d. h. nicht in Filterpapier aufsteigen. Offenbar ist also das Aufsteigen von Kolloiden eine Funktion der Konzentration, auch wenn es sich um negative Kolloide handelt. Bezüglich des kapillaren Verhaltens gewisser kolloidaler Farbstoffe wurde festgestellt, daß z. B. die angeblich positiv geladenen Farbstoffe Bismarck- und Methylenblau, sowie die angeblich negativ geladenen Farbstoffe Eosin und Fuchsin in gesättigter wässeriger Dispersion sämtlich in Papier aufsteigen, auch bei 10facher Verdünnung mit Wasser. Bei der Dialyse diffundierten die Farbstoffe selbst durch die Kollodiummembran, weshalb ihre kolloide Natur sehr zweifelhaft erscheint. Übrigens gibt die Kapillaranalyse bei Verwendung verschiedener Filterpapiersorten verschiedene Werte für die beobachtete

Digitized by Google

Steighöhe. Diese hängen außerdem von der Gegenwart von Elektrolyten, sowie von den äußeren Bedingungen ab.

C. Paal und W. Hartmann (Ber., Bd. 51, p. 711—737 u. p. 894—906) berichten über den Einfluß von Fremdstoffen auf die Aktivität von Katalysatoren, und zwar über Versuche mit Palladiumhydrosol in Gegenwart von Quecksilber, Quecksilberoxyd, der Hydroxyde des Eisens, Kupfers und Zirkons.

H. W. Foote und Bl. Saxton (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 39, p. 1103 bis 1125) stellten die Wirkung des Gefrierens auf gewisse anorganische Hydrogele fest. Anorganische Hydrogele enthalten, wie sich durch Gefrierenlassen im Dilatometer zeigen läßt, das Wasser in dreierlei Form: 1. freies Wasser, das bei wenig unter 0° scharf gefriert, 2. kapillar gebundenes Wasser, das bei sinkender Temperatur allmählich gefriert und 3. chemisch gebundenes Wasser, das nicht gefriert. Die Verff. bestimmten den Gehalt verschiedener Hydrogele an dem chemisch gebundenen Wasser. Die Ausdehnung des Wassers bei der Eisbildung wurde im Durchschnitt zu 0,09325 für 1 g ermittelt. Es konnte festgestellt werden, daß beim wiederholten Gefrierenlassen der Kapillarwassergehalt abnimmt.

Aufmerksam sei endlich noch auf eine Arbeit von T. Malarski (Kolloid-ZS., Bd. 23, p. 113—122), in der er über die Einflüsse des Filtrierens durch Filtrierpapier usw. auf die Beweglichkeit positiver und negativer Hydrosole berichtet.

Diffusion.

H. S. Davis (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 39, p. 1312—1314) demonstriert die rhythmische Fällung kolloiden Quecksilbers, indem eine in der Wärme hergestellte 3proz. Lösung von Agar-Agar mit etwa 5 % festem ameisensauren Natrium versetzt wird und die Lösung in Glasröhrchen aufgesaugt wird. Die Röhrchen mit ihrem gallertartig erstarrten Inhalt werden dann horizontal auf den Boden einer Kristallisierschale gelegt, die eine 2proz. Mercuronitratlösung enthält, die mit Salpetersäure schwach angesäuert ist. Nach 12stündigem Stehen bei 53° C an der Luft zeigt sich in den Röhrchen eine Abscheidung von Quecksilber in deutlich abgesetzten Schichten. Zurückzuführen ist diese Erscheinung offenbar auf die Bildung übersättigter Lösungen von kolloidalem Quecksilber.

J. Stansfield (Am. Journ. Science Silliman [4], Bd. 43, p. 1—26) beobachtete, daß sich bei der Diffusion von Silbernitratlösungen verschiedener Konzentration gegen Kaliumchromatlösungen verschiedener Konzentration in Gelatine konzentrische Ringe von Silberchromat bilden. Aus den Versuchen ergab sich, daß die Diffusionsgeschwindigkeit eines Stoffes von gegebener Konzentration in Gelatine allmählich mit zunehmender Konzentration verzögert wird. Die Gesamtentfernung, bis zu der Diffusion stattfindet, nimmt ab bei entsprechender Zunahme der Konzentration des Stoffes in der Gelatine. Nähert sich die Konzentration von Silbernitrat und Kaliumchromat zu sehr, so wird ein kontinuierlicher Niederschlag gebildet, der an der Oberfläche gestreift erscheint. Sehr gute getrennte Liesegangsche Ringe erhält man durch Anwendung von starker Silber- und schwacher Chromatlösung und umgekehrt. Mit wachsender Verdünnung der Reagenzien werden die Zwischenräume zwischen den Ringen größer. Festgestellt wurde ferner, daß die Diffusionsgeschwindigkeit in Gelatine bei verschiedenen Salzen recht

Digitized by Google

verschieden sein kann. So diffundiert eine Kaliumchromatlösung schneller als eine gleich starke Bleinitratlösung und eine Silbernitratlösung wiederum schneller als eine Kaliumchromatlösung. Außerdem diffundiert eine starke Lösung eines Salzes schneller als eine verdünnte.

T. Hamburger (ZS. f. phys. Ch., Bd. 92, p. 385—420) berichtete über Diffusion und Osmose unter der Wirkung kapillarelektrischer Kräfte und W. Möller (Kolloid-ZS., Bd. 23, p. 155—163 u. Bd. 23, p. 11—15) über rhythmische Diffusions-Strukturen in Gelatine-Salz-Gallerten.

Zustandsänderungen.

H. R. Kruyt und Jac van d. Spek (Chem. Weekblad, Bd. 14, p. 950 bis 953) berichten über den Mechanismus des Ausflockungsprozesses. Nach einer Definition der Verff. tritt Ausflockung ein, wenn in der Flüssigkeit eine solche Konzentration des ausflockenden Ions herrscht, daß die zugehörige, auf das einzelne Teilchen entfallende adsorbierte Menge a die elektrische Ladung des Teilchens so stark verkleinert, daß völlige Ausflockung binnen 2 Stunden bewirkt wird. Vergleicht man 2 Sole miteinander, deren Kolloidkonzentrationen sich wie 1 : ½ verhalten, daß also die Teilchenzahl pro Volumeinheit N, bzw. ½ N beträgt, dann gilt die Gleichung der Adsorptionsisotherme $a = K\chi^{1/N}$. Die zur Erzielung dieses Zustandes zuzufügende Elektrolytmenge ist der Grenzwert. Dabei bedeutet K eine Konstante, χ die nicht adsorbierte Menge. Aus der Formel folgt, daß, da bei einwertigen Ionen der Grenzwert beträchtlich ist, die adsorbierte Menge klein gegen die nichtadsorbierte Menge sein soll. Bei zweiwertigen Ionen ist der Grenzwert viel kleiner, die adsorbierte Menge also größer. Bei dreiwertigen Ionen ist dies in noch stärkerem Maße der Fall. Für ein zweiwertiges und noch mehr bei dreiwertigen soll der Grenzwert beim Verdünnen des Sols merklich abnehmen, während dies bei einwertigen Ionen nur schwach der Fall sein soll. Während sich nun diese Theorie bei zwei- sowie dreiwertigen Ionen gut bewährte, war dies bei einwertigen nicht der Fall, da in letzterem Falle der Grenzwert mit der Verdünnung zunahm. Zur Erklärung wird die Brownsche Bewegung herangezogen. Die Verdünnung vermindert die Gelegenheit einer Berührung der Teilchen durch Zusammenstoß und wirkt so der Ausflockung entgegen. Die Wirkung eines Zusammenstoßes hängt dann von der Anziehung bzw. Abstoßung zwischen den sich treffenden Teilchen ab, und zwar ist die Aussicht auf Ausflockung größer, je kleiner die elektrische Ladung gleichartiger Teilchen ist. Die durch Verdünnung verringerte Aussicht auf Zusammenstoß der Teilchen kann unter Umständen durch ihre geringe Abstoßung beim Zusammenstoß überkompensiert werden, so daß sich die bei einwertigen Elektrolyten gefundene Erscheinung erklärt.

R. Zsigmondy (ZS. f. phys. Ch., Bd. 92, p. 600—639) berichtet über Koagulation und Teilchenattraktion. Bei Solen und Suspensionen mit normal elektrisch geladenen Teilchen ist bei genügender Verdünnung, die durch Gültigkeit des Boyle-Mariottschen Gesetzes charakterisiert ist, keine Abweichung von diesem normalen Zustande zu erwarten. Erst bei hohen Konzentrationen sind Wirkungen zu erkennen, die auf Abstoßung schließen lassen. Entladene Teilchen zeigen aber sofort Koagulation, woraus auf vorhandene Anziehungskräfte zu schließen ist. Die Koagulationsgeschwindigkeit ist nun von der Größe der Attraktionsradien der einzelnen Teilchen

Digitized by Google

und der Geschwindigkeitskonstante der Brownschen Bewegung abhängig. Verf. maß die Koagulationsgeschwindigkeit von Goldsolen. Jedes reine kolloidale Goldsol besitzt ein Gebiet kleinster Koagulationszeit, das schon bei mäßigen Elektrolytkonzentrationen erreicht wird und sich über weite Bereiche desselben erstreckt. Dieses ist von der Art des koagulierenden Elektrolyten abhängig. Elektrolytkonzentrationen, die unterhalb des „Schwellenwertes" liegen, bewirken in absehbarer Zeit keine Ausflockung. Das Gebiet unter dem Schwellenwert und dasjenige großer Koagulationsgeschwindigkeit sind durch Übergangszonen verknüpft, in denen die Koagulationszeit von der Elektrolytkonzentration anfangs sehr stark beeinflußt wird. Das Gebiet der schnellen Koagulation wird schon erreicht, ehe die Teilchen vollkommen entladen sind, wenn sie dann auch nur noch kleine elektrische Ladungen besitzen. Die kleinste Koagulationszeit ist angenähert proportional der Goldkonzentration. Die Berechnungen der Radien der Attraktionssphäre R aus der Abnahme der Primärteilchenzahl nach der Formel von v. Smoluchowski (ZS. f. phys. Ch., Bd. 92, p. 132) lief der für das Verhältnis R zum Teilchenradius Werte, die zwischen 2 und 3 lagert, in guter Übereinstimmung mit den nach anderen Verfahren gefundenen Werten. Somit scheint die Koagulationstheorie v. Smoluchowskis gestünzt, derzufolge die Koagulation eines irreversiblen Hydrosols auf Anziehungskräften zwischen den Ultramikronen beruht. Die Stabilität der Hydrosole mit normaler Teilchenladung ist auf die elektrische Ladung der Teilchen zurückzuführen, und dieses Hindernis der Teilchenvereinigung wird durch Entladung, verursacht durch Elektrolytzusatz, beseitigt.

Ähnliche Versuche wie Zsigmondy führen A. Westgren und J. Reitstötter (ZS. f. phys. Ch., Bd. 92, p. 750—762) an grobdispersen Goldhydrosolen aus und können ihrerseits auch nur die Anschauungen v. Smoluchowskis über die Koagulation als zutreffend bezeichnen. Für sämtliche untersuchten Sole war der Attraktionsradius mehr als doppelt so groß, wie der Teilchenradius. Die Teilchen müssen sich also nahezu berühren, ehe sie sich vereinigen.

H. Freundlich (Kolloid-ZS., Bd. 23, p. 163—173) verbreitet sich über die Theorie der Koagulationsgeschwindigkeit. Die Geschwindigkeit der nicht raschen Koagulation hydrophober Sole nimmt mit wachsender Elektrolytkonzentration außerordentlich stark zu, während bei höheren Elektrolytkonzentrationen im Gebiet der raschen Koagulation die Geschwindigkeit konstant und von der Konzentration und Natur der Elektrolyten unabhängig ist. Die rasche Koagulation hat v. Smoluchowski molekularkinetisch erklärt, indem er annahm, daß alle Zusammenstöße zwischen Teilchen unelastisch sind und zur Koagulation führen, bei denen die Teilchen gegenseitig in die Wirkungssphäre ihrer Anziehungskraft gelangen. Um den stärkeren Anstieg der Koagulationsgeschwindigkeit bei der nicht raschen Koagulation zu erklären, wird folgendes angenommen: die in diesem Konzentrationsgebiet vorhandene Ladung der Teilchen bedingt eine Abstoßung; nur die Teilchen gelangen zu einer, die Koagulation bedingenden Berührung, deren Geschwindigkeit bzw. lebendige Kraft einen bestimmten kritischen Wert erreicht und übersteigt, der um so größer ist, je größer die Ladung des Teilchens. Gemäß der Fehlerkurve nimmt die Zahl dieser Teilchen sehr stark zu, wenn diese kritische Geschwindigkeit mit sinkender Ladung abnimmt, die Elektrolytkonzentration also wächst. Die Formel, die man so für den Zusammenhang

Digitized by Google

zwischen Koagulationsgeschwindigkeit und Elektrolytkonzentration ableiten kann, stimmt mit der Erfahrung überein. Die im vorstehenden vertretene Anschauung macht es wahrscheinlich, daß der autokatalytische Verlauf für die nicht rasche Koagulation eigentümlich ist und nicht bloß, wie v. Smoluchowski vermutet, von Nebenumständen herrührt. Auch die Vergröberung koagulierter Flocken und der damit oft verbundene Adsorptionsrückgang, die bezüglich des autokatalytischen Verlaufs und der Elektrolytabhängigkeit durchaus der Koagulation gleichen, lassen sich auf Grund der im vorstehenden entwickelten Auffassung deuten. Die Einzelteilchen in den noch lockeren koagulierten Flocken sind nicht völlig entladen und sind ferner zum Teil durch äußerst feine Flüssigkeitshäutchen getrennt. Die Ladung bedingt wiederum eine Abstoßung, die nur von Teilchen überwunden wird, die in ihren Schwingungen eine gewisse kritische lebendige Kraft erreichen. Bloß diese durchbrechen die Flüssigkeitshäutchen und gelangen zur unmittelbaren Berührung und weiteren Verschmelzung, und auf dieser beruht die Vergröberung. Bei Flocken, die mit schwach koagulierenden Ionen koaguliert worden sind, ist die Ladung größer und mit der Elektrolytkonzentration weniger veränderlich als bei Flocken, die mit stark koagulierenden Ionen ausgefällt sind. Dies hat nach vorstehendem zur Folge, daß sich erstere langsam vergröbern und daher durch Auswaschen unter Umständen peptisieren lassen, während dies bei den letzteren nicht der Fall ist. Auch die Tatsache, daß ein gut meßbarer Adsorptionsrückgang nur bei stark adsorbierbaren und stark koagulierenden Farbstoffkationen beobachtet wurde, steht mit dieser Theorie im Einklang.

A. Neidle (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 39, p. 2334—2350) berichtet über die Fällung, Beständigkeit und Konstitution von Ferrioxydhydratsol. Er weist darauf hin, daß die mangelhafte Übereinstimmung zwischen den von verschiedenen Forschern veröffentlichten Daten über Kolloidfällung im wesentlichen auf den verschiedenen Reinheitsgrad und die Verschiedenheit der Konzentrationen der angewandten Sole zurückzuführen ist. Er hat daher systematisch untersucht, wie die durch Kaliumsulfatlösungen bewirkte Fällung von Eisenoxydhydratsolen mit der Reinheit und Konzentration des Kolloids zusammenhängt. Neidle bespricht ferner die Ergebnisse der Arbeiten von Duclaux (Journ. chim. phys. [8], Bd. 5, p. 29) und Nicolardot (Journ. chim. phys. [8], Bd. 6, p. 334) und entwickelt eine Theorie der Konstitution von Eisenoxydhydratsolen, die den Zusammenhang zwischen Stabilität und Zusammensetzung erklären soll. Insbesondere wird die zunehmende Stabilität eines Sols mit wachsendem HCl-Gehalt auf die Umkehrung der Hydrolyse und die Bildung beständiger Oxychloride zurückgeführt.

Aus Versuchen von E. B. Spear und K. D. Kahn (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 40, p. 181—184) mit kolloiden Gold- und Platinlösungen geht hervor, daß unter sonst gleichen Bedingungen die Ausfällung durch verschiedene Metallplatten in bezug auf die hierzu erforderliche Zeit in der Reihenfolge der Stellung der Metalle in der Spannungsreihe vor sich geht, d. h. je elektropositiver das Metall, um so kürzere Zeit wird zur Ausfällung benötigt. Gerauhte Oberflächen oder fein verteilte Metalle bewirken eine raschere Ausfällung, als glatte Flächen desselben Metalls. Das ausfällende Metall wird oberflächlich gelöst, vom Kolloid adsorbiert und mitgerissen. Das gelöste Metall bildet positiv geladene Ionen, die die negativen Kolloidteilchen entladen.

Digitized by Google

L. Berczeller (Biochem. ZS., Bd. 84, p. 175—182) berichtet über Flockung kolloider Lösungen. Alkohol und Formaldehyd vergrößern die Teilchen kolloider Gold- und Silberlösungen, Formaldehyd erzeugt auch in Eiweiß- und Stärkelösungen langsame Niederschläge. Beide erniedrigen die Oberflächenspannung des Wassers. Es wurden weiter starkflockende Wirkungen einiger kapillaraktiver Säuren (Capron- und besonders Caprinsäure) an Gold- und Stärkelösungen nachgewiesen, während Rohrzucker und Carbamid selbst in viel konzentrierteren Lösungen unwirksam sind.

A. Vernes (C. r., Bd. 165, p. 769—772) stellte Versuche an über die Fällung kolloiden Eisenhydrats durch menschliches normales oder syphilitisches Blutserum, bei denen es sich herausstellte, daß letzteres stärker fällend wirkt als normales. Es ließ sich eine Suspension gewinnen, die eine bestimmte Stabilität hat, so daß sie mit einer bestimmten Menge syphilitischen Serums ausflockt, mit der gleichen Menge normalen Serums nicht.

E. Herzfeld und R. Klinger (Biochem. ZS., Bd. 88, p. 232—282) berichten über „lösliche und unlösliche" Kolloide, über echte und unechte Gallerten, das Protoplasma und das Problem der Zellpermeabilität.

G. Mansfeld (ZS. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therap., Bd. 27, I, p. 192—212) stellt die Hypothese auf, daß die dauernde Emulsion von Bakterien durch ein Schutzkolloid bewirkt wird, und daß das Agglutinin lediglich ein gegen dieses Schutzkolloid gerichtetes Abwehrferment sei.

Adsorption.

L. Berczeller und St. Hétényi (Biochem. ZS., Bd. 84, p. 118—136) stellten zwecks Nachprüfung der Ansichten Czapeks (Ber., Bd. 28, p. 480) über die Verdrängung aus der Oberfläche Versuche an, in welcher Weise die Oberflächenspannung kapillaraktiver Substanzen durch die Glieder der Methylalkoholreihe beeinflußt wird. Die Untersuchung ergab, daß nicht die Oberflächenspannung der Alkohole allein ihre verdrängende Wirkung bestimmt, sondern daß die Änderung der Konzentration verschiedener Stoffe in der Oberfläche von der Konzentration der Alkohollösung abhängt. Verdünnte Alkohollösungen verdrängen Kolloide stärker aus der Oberfläche als Kristalloide, wobei Zusammenhänge mit der Diffusion in der Oberfläche bestehen. Bei verdünnten äquimolekularen Alkohollösungen ist die verdrängende Wirkung proportional ihrer Oberflächenspannungserniedrigung.

In einer weiteren Arbeit berichten L. Berczeller und St. Hétényi (Biochem. ZS., Bd. 84, p. 137—148) über die Beeinflussung der Adsorption einiger Substanzen durch Alkohole. Sie untersuchten den Einfluß von Alkoholen auf die Adsorptionen von Jod durch Stärke und Kohle, von Kalilauge durch Stärke und Kohle, von Essig- und Buttersäure durch Kohle, von Methylenblau durch Stärke und fanden, daß überall, wo durch Alkohole eine Adsorptionshemmung stattfindet, durch isokapillare Lösungen nicht gleiche Wirkungen ausgeübt werden, sondern mit der Konzentration steigende. Ferner üben äquimolekulare Lösungen um so größere Wirkung aus, je stärker sie die Oberflächenspannung erniedrigen. Anders ist es, wenn die Adsorption durch den Alkohol gefördert wird, wie dies beispielsweise bei der Adsorption von Kalilauge durch Stärke und auch durch Kohle der Fall ist.

Schließlich berichtet L. Berczeller (Biochem. ZS., Bd. 84, p. 106 bis 117) noch über Erscheinungen bei der Jodstärke. Gequollene oder gelöste Stärke bindet Jod weniger stark als pulverförmige. Charakteristisch ist,

Digitized by Google

daß bei niederer Temperatur mehr Jod adsorbiert wird, als bei höherer. Die Adsorption von Jod durch Stärke verläuft quantitativ, auch bezüglich der Nachadsorption, ebenso wie diejenige durch Kohle. Dies in Verbindung mit der Beobachtung, daß sich bei verdünnten Lösungen das Gleichgewicht sofort, bei konzentrierteren aber erst nach längerem Schütteln einstellt, zeigt Veränderungen des Gleichgewichtes an. Das danach vorliegende scheinbare Gleichgewicht scheint leicht zwischen Kolloiden und Kristalloiden zu entstehen.

R. Haller (Kolloid-ZS., Bd. 22, p. 113—133) studierte die Eigenschaften der Adsorptionsverbindungen und kommt zu dem allgemeinen Schlusse, daß sich ihr Verhalten eng an dasjenige mechanischer Gemenge anlehnt und prinzipiell verschieden ist von den chemischen Verbindungen, wobei allerdings eine ganze Reihe von Erscheinungen, wie beispielsweise das merkwürdige Verhalten der Adsorptionsverbindungen bei der Lösung in den verschiedenen Lösungsmitteln und dem Ausdruck dieser Lösung unter dem Ultramikroskop noch näherer Aufklärung bedürfen.

Auch T. Oryng (Kolloid-ZS., Bd. 22, p. 149—154) beschäftigte sich mit dem Studium der Adsorptionsverbindungen, speziell den Ferriarseniten. Es wurde die Wirkung des Ferrihydroxyds in seinem Entstehungszustande, und zwar durch Ausflockung einer Ferrichlorid-Natriumarsenit-Mischung mittels Natronlauge untersucht. Aus seinen Versuchen schließt er, daß die Geltung der „Adsorptionsisotherme" als eine hinreichende und genügende Bedingung der Adsorption nicht angesehen werden kann. Es sind Fälle von Geltung der Adsorptionsisotherme bekannt, wo von „Adsorption" zu reden keinen plausiblen physikalischen Sinn mehr hat, wie sich z. B. einige Säuren zwischen Benzol und Wasser nach der Adsorptionskurve verteilen. Indem nun keine scharfe Grenze zwischen den molekulardispersen und den ausgeprägt heterogenen Systemen sich ziehen läßt, so muß der hier wie dort auftretenden Adsorptionsisotherme ihre für die Adsorptionstheorie entscheidende Bedeutung entzogen werden. Oryng glaubt, daß nach und nach die Adsorptionsverbindungen sich als chemische Verbindungen herausstellen werden und damit eine entscheidende Bresche in die Mauer, welche die ausgeprägte Oberflächenwirkung (Kohleadsorption) und chemische Verbindungen im engeren Sinne trennt, gelegt wird.

H. Bechhold (ZS. f. Elekt., Bd. 24, p. 147—150) berichtet über Adsorptionsdesinfektion durch Metallkombinationen und disperse galvanische Ketten. Bei der neueren Adsorptionstherapie werden schädigende Gifte, Bakterien usw. durch Bolus, Kohle und ähnliche Pulver absorbiert und unter Umständen aus dem Körper befördert. Das desinfizierende Adsorptionsvermögen ist um so größer, je kleiner der Pulverkörnchendurchmesser ist. Wenn sich aber der Teilchendurchmesser der Größenordnung der Bakterien nähert, so besteht kein Parallelismus mehr zwischen der äußeren Oberflächenentwicklung und dem Adsorptionsvermögen. Da die Bakterien auf der Oberfläche der adsorbierenden Pulver nur festgehalten, aber nicht getötet werden, so wurde noch die keimschädigende Wirkung von Metallen herangezogen, in der Art, daß Kohle, Bolus usw. mit feinen Metallschichten überzogen wurden. Verstärkt wurde die desinfizierende Wirkung durch Mischen von Cu- und Ag-Bolus usw., wobei disperse galvanische Ketten entstehen, die eine größere Anzahl unedler Metallionen aussenden. Diese Erhöhung der Giftwirkung

Digitized by Google

durch Metallmischungen ist nicht nur auf Mikroorganismen beschränkt, sondern erstreckt sich auch auf den Säugetierorganismus.

E. Abderhalden und A. Fodor (Fermentforsch., Bd. 2, p. 74 u. 151) arbeiteten über die Adsorption von Aminosäuren mit Polypeptiden durch Tierkohle.

Die Ergebnisse seiner Arbeit über „die Haut als Adsorbens" faßt V. Kubelka (Kolloid-ZS., Bd. 23, p. 57—68) folgendermaßen zusammen. Durch zweijähriges Lagern unter bestimmten Bedingungen ändern sich die Eigenschaften des Hautpulvers in bezug auf sein Verhalten gegen Salzsäurelösungen nicht. Die Menge Chlorwasserstoffsäure, die von der Hautsubstanz aus der reinen wässerigen Lösung gebunden wird, ist unabhängig von der Konzentration der Säure. Das Gleichgewicht wird mit großer Geschwindigkeit schon vor Verlauf der ersten 5 Minuten der Einwirkung erreicht. Durch Zusatz von Kochsalz zu der Säurelösung wird die von dem Hautpulver gebundene Menge HCl wesentlich erhöht und wird gleichzeitig von der Konzentration der Säure in der Lösung abhängig. Die Aufnahme von Salzsäure aus konzentrierter Kochsalzlösung geschieht nach der allgemeinen Adsorptionsgleichung. Diese scheinbare Adsorption scheint ein zusammengesetzter Vorgang zu sein. Die Adsorptionsfiguren machen den Eindruck, daß bei den niedrigsten Konzentrationen eine chemische Reaktion zwischen der Hautsubstanz und Salzsäure stattfindet, und daß die entstehende Verbindung aus konzentrierteren Lösungen noch weiter Salzsäure adsorbiert. Die vermutliche Verbindung des Chlorwasserstoffs mit der Hautsubstanz enthält auf 977 g Hautkollagen 1 Grammäquivalent Chlorwasserstoff. Das so ermittelte Äquivalent der Hautsubstanz nähert sich sehr verschiedenen, in der Literatur angeführten Werten für das Molekulargewicht der Gelatine.

Über die Adsorption von Natriumaurichlorid an Kohle und die Bestimmung des Goldes im Meerwasser berichtet H. Koch (Kolloid-ZS., Bd. 22, p. 1—22). Er maß die Adsorptionsisotherme für Goldchlorid in 3proz. Kochsalzlösung an Tierkohle, Holzkohle, Koks, Tusche und Kienruß bis zu den tiefsten erreichbaren Konzentrationen durch. Der äußerste gravimetrisch bestimmte Punkt liegt bei der Konzentration 18 mg Au/cbm. Ferner wurde der zeitliche Verlauf der Reduktion des adsorbierten Goldsalzes und die damit zusammenhängende Nachadsorption gemessen. Schließlich wird eine Methode ausgearbeitet, um durch Adsorption aus Holzkohle kleinste Mengen gelöster Goldsalze, wie z. B. im Meerwasser, genau zu bestimmen.

Hingewiesen sei endlich noch auf eine Veröffentlichung von K. Scheringa (Pharm. Weekblad, Bd. 55, p. 1070) über Adsorption der kolloidalen Hydroxyde.

Praktische Kolloidchemie.

D.R.P. 302093 schützt ein Verfahren zur Stabilisierung von Dispersoiden. Es wurde gefunden, daß die Nucleinsäure sich zur Erhaltung des dispersen Zustandes, so auch für solche Dispersoide, die keine Hydrosole bilden, eignet, z. B. für fein verteilte feste und ölige Schwebestoffe, Anreibungen oder Emulsionen. So ist z. B. das Hefeplasma als ein vorzüglich tragendes Bindemittel wirksam.

L. Wickenden und J. W. Haßler (Journ. of Ind. and Engin. Ch., Bd. 8, p. 518—519) berichten über ein schnelles Verfahren zum Vergleich der entfärbenden Wirksamkeit der Holzkohle. Eine Lösung von 0,25 g

Digitized by Google

Anilinrot, Sudan III (öllöslich) in 1 Liter Kerosin wurde benutzt. 100 cm³ dieser Lösung mit 5g Holzkohle versetzt, werden in dem siedenden Wasserbad 10 Minuten unter Rühren belassen. Dann wird filtriert und die Färbung der Lösung mit einer Farbenskala verglichen. Verff. haben aber Tierkohlen gefunden, die auf wässerige Lösung angewendet, eine höhere Wirksamkeit entfalten, als nach der Kerosinfarbe zu erwarten war. Anderseits gibt es auch Kohlen, die sich für Öle und andere Flüssigkeiten sehr brauchbar erweisen, für Glycerin aber wertlos sind.

F. Formstecher (Chem.-techn. Wochenschrift, Bd. 1, p. 260) gelangt zu dem Schlusse, daß der Färbevorgang, wenigstens bei Baumwolle, rein physikalischer Art ist und sich durch die kolloiden Eigenschaften des Farbstoffes einerseits und die anatomische Struktur der Faser anderseits vollkommen aufklären läßt.

Auch R. Haller (Kolloid-ZS., Bd. 23, p. 100—106) betrachtet die Färbung der Baumwollfaser mit basischen Farbstoffen in kolloidchemischer Beleuchtung.

W. Moeller (Collegium, p. 25—40 [1918]) bespricht die Aldehydgerbung an Hand seiner Peptisationstheorie und verbreitet sich auch über die Chinongerbung und ihre Theorie (Collegium, p. 71 und 93 [1918]).

D.R.P. 305855 schützt ein Verfahren zum Gerben tierischer Häute mit Produkten, in denen im Molekül zwei oder mehr aromatische Kerne enthalten sind, die alle bzw. zum Teil verschieden sind, z. B. Kondensationsprodukte aus Naphthol-2-sulfonsäure-6 und Benzylalkohol, aus 2.5.7-Aminonaphtholsulfonsäure und p-Toluolsulfochlorid.

Lüppo-Cramer setzte seine Studien über Kolloidchemie und Photographie fort (Kolloid-ZS., Bd. 23, p. 25). Auch R. Lorenz (Kolloid-ZS., Bd. 22, p. 103) befaßte sich mit dem gleichen Gegenstand.

Wo. Ostwald (Kolloid-ZS., Bd. 22, p. 72 und 143, Bd. 23, p. 68) berichtet über die Herstellung von Ultrafiltern aus Kollodium.

Digitized by Google

Fortschritte der Chemie, Physik u. physikalischen Chemie

Bd. XVI. 1. Juli 1920. No. 3.

Fortschritte der anorganischen Experimentalchemie in den Jahren 1914 bis 1918.

II.

Von

Eduard Michel.

VII. Kohlenstoff.

a) Elementarer Kohlenstoff. Über die bis vor kurzem noch recht unbefriedigend gelöste Frage nach der Struktur des Kohlenstoffmoleküls liegen wieder einige Arbeiten vor. Es ist bemerkenswert, daß nicht die Übertragung der bei den Verbindungen des Kohlenstoffs — und dort sehr erfolgreichen — Anschauungen und Theorien auf die Struktur des Kohlenstoffmoleküls es ist, der ein schließlicher Fortschritt zu verdanken ist, sondern vielmehr den auf neuen Gedanken und Gesichtspunkten beruhenden Untersuchungen mit Röntgenstrahlen. In diesem Falle denen von Bragg (Proc. Roy. Soc. Lond., Serie A. Bd. 89, p. 277), von Debye und Scherrer (Phys. ZS., Bd. 18, p. 291) und von anderen Forschern derselben Richtung. Die erstgenannte Arbeit liegt schon außerhalb dieser Berichtezeit; Hinweise darauf finden sich in den zwei letzten Fortschrittsberichten über Komplexchemie in dieser Zeitschrift. Von den Resultaten der röntgen-spektrographischen Untersuchung eines Graphitkristalles durch die zwei anderen Forscher sei hier nur eines der hauptsächlichsten wiedergegeben, welches das Raumgefüge des Graphits betrifft, das man sich in folgender, sehr einfacher Weise zu denken hat:

Die Kohlenstoffatome sind in den Ecken regulärer Sechsecke von $1{,}45 \cdot 10^{-8}$ cm Seitenlänge, die lückenlos die Ebene überdecken, untergebracht. Solche Ebenen folgen sich in gleichen Abständen von je $3{,}41 \cdot 10^{-8}$ cm, und zwar so, daß die C-Atome nicht senkrecht übereinander stehen, sondern über einem C-Atom zunächst zweimal die unbesetzte Mitte eines Sechsecks kommt, dann wieder eine Ecke folgt usw.

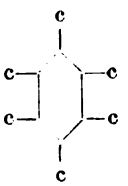
Die für den Chemiker bedeutungsvolle Folgerung ist nun die, daß es nicht mehr angeht, ein Molekül aus einigen beliebig aus einem Krystallstück herausgegriffenen Atomen zu konstruieren, sondern daß dem „Molekül" die gleiche Begrenzung zukommt wie dem betreffenden Krystall oder der zusammenhängenden Masse eines festen Stoffes.

Auf ähnlicher Grundlage bewegen sich die Untersuchungen von Ewald (Neues Jahrb. Min. 1915, II, p. 298) und von Crehore (Phil. Mag. [6], Bd. 30, p. 257), diese das Gefüge von Graphit, jene das des Diamants betreffend. Es ist wohl kaum nötig, zu erwähnen, daß diesen beiden Modifikationen des Kohlenstoffs verschiedene Gittersysteme zugrunde liegen.

Hans Meyer (Monatsh. f. Ch., Bd. 35, p. 163) stellte fest, daß bei gleichem Verfahren die Ausbeute an Mellitsäure sehr stark von der Art des

Digitized by Google

amorphen Kohlenstoffs abhängig ist. Deshalb scheint ihm die namentlich von Dimroth und Kerkovius vorgeschlagene Atomanordnung für das Kohlenstoffmolekül



recht unwahrscheinlich. Seine Auffassung geht dahin, daß die C-Atome bei der Molekülbildung sich nicht infolge gerichteter Einzelvalenzen zu einem „Bild" zusammenlagern, sondern durch Molekularattraktion in Zusammenhang kommen; damit stellt sich aber Meyer schon auf den Standpunkt, der in den erstgenannten Arbeiten erörtert worden ist. Wieder mehr im Banne des Cyklohexanringes steht Mohr (Heidelberger Akad. d. Wiss., Math.-naturw. Kl., Abt. A, 1915, 7. Abh.). Seine Bemühungen, an der Hand der Bayerschen Spannungstheorie ein spannungsfreies Ringsystem aufzufinden, das für das Kohlenstoffmolekül in Betracht kommen könnte, führen ihn darauf, die C-Atome des Ringes nicht in einer Ebene, sondern räumlich zu gruppieren.

Zu der vor einigen Jahren viel besprochenen Frage über die Schmelzung des Kohlenstoffs sind in dieser Berichtezeit eine Monographie von Lummer (Braunschweig 1914) und eine Abhandlung von La Rosa (Gazz. chim. ital., Bd. 47, p. 19) erschienen. Dieser stellt die Ausdeutung, der Lummerschen Versuche als unwahrscheinlich dar und betont, daß er schon vor Lummer Schmelzerscheinungen am Kohlenstoff beobachtet hat. Auf alle Fälle behalten die Untersuchungen Lummers ihre Bedeutung, ist es doch ihm gelungen, den Dampfdruck des Kohlenstoffs innerhalb eines weiten Temperaturintervalls zu bestimmen.

Unsere Anschauungen über die Existenzbedingungen der verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffes haben durch eine Reihe von Untersuchungen eine bedeutende Umwertung erfahren. So hat einmal Roth, über dessen Versuche sich eine Zusammenstellung in Bd. 21 der ZS. f. Elekt.-Ch., p. 1 findet, festgestellt, daß unter gewöhnlichen Bedingungen und auch bei mäßigen Drucken nicht der Diamant die stabile Phase darstellt, sondern der Graphit. Der metastabile Charakter des Diamants ergibt sich aus den Neubestimmungen der Verbrennungswärmen, die für Graphit deutlich kleinere Werte geliefert haben als für Diamant. Ein Umwandlungspunkt zwischen diesen Modifikationen konnte bis jetzt nicht ermittelt werden, weil ihre Kompressibilität nicht genügend bekannt ist. Natürlich fällt der bis jetzt angenommene Tripelpunkt bei 337 Grad durch die Ergebnisse von Roth dahin. Baur, Sichling und Schenker (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 92, p. 313) versuchen, auf Grund des Vorkommens des Diamants, der Schmelztemperatur der diamantführenden Gesteine usw., sich ein Bild von den Entstehungsbedingungen dieser Modifikation zu machen. Der verhältnismäßig niedrige Schmelzpunkt der Muttergesteine (z. B. Olivin mit ca. 2000 Grad) verlangt, daß die Bildung der Diamanten bei Drucken stattgefunden hat, die im Gebiet der festen Erdrinde nicht in Erscheinung treten können. Da es aber nicht

Digitized by Google

anzunehmen ist, daß die diamanthaltigen Magmen aus Tiefen von weit über 100 km an die Erdoberfläche emporsteigen können, erörtern diese Forscher die Möglichkeit, daß die Umwandlungsdruckkurve für Diamant/Graphit einen Umkehrpunkt besitzt und sich bei etwa 5000 Grad und abnehmenden Drucken wieder der Abszisse nähert. Die auf dieser Annahme fußenden Versuche blieben jedoch ohne Erfolg.

Schließlich sei noch die Abhandlung von Boeke (Zentralbl. f. Min. u. Geol., Bd. 1914, p. 321) erwähnt, die ebenfalls über die relative Stabilität von Diamant und Graphit handelt. Dieser Autor weist an der Hand der Zahlen von Roth auf die Bedeutung des Nernstschen Wärmetheorems hin, das für die Bestimmung der Stabilitätsbedingungen die nötige Grundlage bietet. Das Umwandlungsbestreben Diamant/Graphit steigt mit der Temperatur an und bei hoher Temperatur und gewöhnlichem Druck ist die Beständigkeit des Diamants außerordentlich gering. Wenn die Umwandlung nicht beobachtet werden kann, obschon sie bereits bei gewöhnlicher Temperatur eintreten sollte, so liegt das in einer Reaktionshemmung begründet, welche erst bei der Temperatur der Bogenlampe überwunden wird. Die Seltenheit des Diamants und das häufige Auftreten des Graphits ist infolgedessen leicht erklärlich.

Es ist klar, daß durch die erwähnten Versuchsergebnisse die Aussichten zur Herstellung von Diamant sich eher verschlechtert haben. An neuen Arbeiten sind zu erwähnen die von Parsons (Rev. gén. des sciences pures et appl., Bd. 29, p. 327), der von den Versuchen Moissans ausgeht, jedoch keinen Erfolg erringen konnte, und ferner die von Ruff (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 99, p. 73). In dieser sehr ausgedehnten Experimentaluntersuchung bezweckte dieser Forscher eine systematische Nachprüfung und Ergänzung aller bisher angegebenen Wege, letzten Endes aber die Darstellung von Diamanten solcher Größe, daß deren Untersuchung und technische Verwertung zweckvoll erscheinen könnte. Die Versuche wurden meist so durchgeführt, daß die Abscheidung von Diamant aus kohlenstoffhaltigen Gasen oder Flüssigkeiten bei den verschiedensten Temperaturen und Drucken, wenn irgend möglich auf fertigen Diamanten erstrebt wurde, so daß ein Erfolg an der Gewichtszunahme erkannt werden konnte. Bis jetzt hat auch Ruff das Ziel nicht erreicht; die Gewichtszunahmen überschreiten selten die Grenzen der Versuchsfehler. Das Ergebnis ist aber insofern bemerkenswert, als es mit großer Wahrscheinlichkeit dartut, daß sich Diamant bei allen bisher versuchten Wegen bis zu etwa 2000 Atmosphären nur dann gebildet haben dürfte, wenn flüssiger bzw. gelöster oder dampfförmiger Kohlenstoff durch außerordentlich rasche Abkühlung in feste Form übergeführt wurde. Alle Versuche unterhalb 1600 Grad ergaben stets nur Graphit oder amorphen Kohlenstoff. Einzelheiten der zahlreichen Versuche müssen im Original nachgesehen werden.

Wesentliche neue Gesichtspunkte über die Natur des Graphites und dessen Verhältnis zum amorphen Kohlenstoff haben Debye und Scherrer (a. a. O.) und V. Kohlschütter (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 105, p. 35) aufgestellt und es ist sehr bemerkenswert, daß diese Forscher, obschon von verschiedenen Ausgangsgründen her und mit verschiedenen Mitteln arbeitend, zu übereinstimmenden Ergebnissen gelangt sind. Die Abhandlung von Kohlschütter bringt außerdem eine kritische Besprechung der hauptsächlichsten Literatur über den Graphit. Der Forscher geht von der Tatsache aus, daß

Digitized by Google

es unmöglich ist, den Graphit durch bestimmte und stets wieder zutreffende Konstanten zu beschreiben und daß er auf keinen Fall eine eindeutig bestimmte Substanz ist. Es ist schon mehrfach versucht worden, verschiedene Arten von Graphit zu unterscheiden und als chemisch oder physikalisch einheitliche Abarten zu klassifizieren. Allein alle diese Unterscheidungsversuche sind ungenügend und decken sich nicht. So ist z. B. die Einteilung von Roth (a. a. O.) nach den Verbrennungswärmen in α- und β-Graphit wohl in bezug auf diese Eigenschaft zutreffend, aber innerhalb jeder Klasse finden sich Graphite von den verschiedensten sonstigen Eigenschaften. Die Annahme bestimmter Varietäten des Graphits ist deshalb nicht haltbar. Diese Anschauung wird durch die Erfahrung gestärkt, daß fast kontinuierliche Übergänge zwischen graphitischen und den Kohlenstoffarten bestehen, die durch den Begriff des amorphen Kohlenstoffs zusammengefaßt werden. Die übliche Unterscheidung des Graphits vom amorphen Kohlenstoff durch seine Krystallgestalt und die Fähigkeit, Graphitsäure zu bilden, steht dieser Annahme keineswegs entgegen. Denn man kennt auch amorphen Graphit und Kohlschütter bringt gute Gründe dafür, daß das, was Krystallform des Graphits genannt wird, mit einer Umgrenzung im Sinne der Krystallographie wenig oder nichts gemein hat. Auf die Bedeutung der Graphitsäurebildung wird noch zurückzukommen sein. Maßgebend für die äußere Erscheinung des Graphites sind seine Bildungsbedingungen, die sehr verschieden sein können und auf die der Autor näher eingeht. Aus diesen und noch vielen anderen Gründen, die sich einer kurzen Besprechung entziehen, kommt er zum Schluß, „daß das, was wir Graphit nennen, eine spezifische Erscheinungsform innerhalb dessen darstellt, was man als „schwarzen Kohlenstoff" zusammenfassen und als einzige allotrope Modifikation dem farblosen Kohlenstoff Diamant gegenüberstellen muß". Der allen künstlichen Graphiten gemeinsame und wesentliche Umstand zu ihrer Bildung liegt nun darin, daß die Kohlenstoffabscheidung zwar aus molekularer Zerteilung, aber nicht räumlich frei, sondern lokalisiert, vor allem aber bei flächenhafter Ausgestaltung des Reaktionsortes stattfindet[1]). Das Wesen des Graphites als Bildungsform des schwarzen Kohlenstoffs besteht nun in seiner besonderen Struktur, einer hochdispersen, durch dichte Lagerung der Teilchen in vorwiegend flächenhafter Anordnung ausgezeichneten Struktur, die die typischen und eigentlichen Eigenschaften des schwarzen Kohlenstoffs mehr oder minder vollständig zur Erscheinung bringt, während sie im sogenannten amorphen Kohlenstoff durch andere Zerteilungsart weitgehend aufgehoben oder unkenntlich gemacht sind.

Sehr für die hier nur flüchtig gestreifte Theorie spricht nun das Ergebnis der Untersuchungen von Debye und Scherrer, das jetzt durch seine wichtigste Folgerung vervollständigt werde: In amorphem Kohlenstoff sind die Atome nach denselben Gesetzmäßigkeiten angeordnet wie im Graphit; es gilt also dasselbe Gittersystem für alle Formen des schwarzen Kohlenstoffs, sei dieser nun Ruß oder Graphit oder sonst eine seiner zahlreichen Erscheinungsformen. (Vergleiche auch die Abhandlung von Schütt [Umschau, Bd. 22, p. 406].)

[1]) **Reaktionen, deren Eigenart und Verlauf durch den Reaktionsort bestimmt werden, wie im Falle des Graphites, bezeichnet Kohlschütter als „topochemische" Reaktionen, über welche näheres in Bd. 105 der Ztschr. f. anorg. Ch., S. 1 zu finden ist.**

Digitized by Google

Der Auffassung des Graphits als Erscheinungsform des schwarzen Kohlenstoffs steht scheinbar die Existenz der Graphitsäure entgegen; wird doch seit Berthelot die Bildung der Graphitsäure als wesentlichstes Kennzeichen des Graphites angesehen. Ihre Konstitution ist trotz vieler Anläufe noch immer nicht aufgeklärt, wahrscheinlich deshalb, weil auch sie nicht ein chemisch einheitlicher Stoff ist; denn je nach der Methode entstehen Produkte, die nach Aussehen, Eigenschaften und Zusammensetzung sehr verschieden sind. Fast jeder Autor bringt andere Analysenformeln und es ist kaum anzunehmen, daß das nur auf Versuchsfehlern beruht. Balbiano (Bull. Soc. Chim. [4]. Bd. 19. p. 191) geht sogar so weit, daß er der Graphitsäure die Eigenschaften einer chemischen Verbindung abspricht und sie nur als Absorptionsprodukt von Oxydationsverbindungen des Kohlenstoffs auffaßt. Demgegenüber glaubt Lang (Montan. Rundschau, Bd. 19, p. 1) zwei, nach Farbe und Zusammensetzung verschiedene Graphitsäuren unterscheiden zu dürfen, die bei der Oxydation ganz bestimmter Graphitsorten entstehen.

Mit P. Haenni hat sich auch Kohlschütter mit der Graphitsäure befaßt (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 105, p. 121), nicht um ihre Konstitution aufzuklären, sondern um die Bildungs- und Zersetzungsbedingungen zu studieren. Von den vielen untersuchten Darstellungsmethoden bewährt sich am besten eine etwas abgeänderte von Staudenmeyer, welche die Oxydation des Graphits durch ein Gemisch von Schwefelsäure, Kaliumchlorat und Salpetersäure bewirkt. Die Salpetersäure begünstigt die Reaktion in der Weise, daß sie, vom Graphit aufgesogen, das Reaktionsgemisch gewissermaßen in den Graphit hineinträgt, denn nur wenn die Reaktion aus dem Innern heraus, also in der ganzen Masse zugleich einsetzt, kommt es zur Bildung von Graphitsäure. Wirkt das Oxydationsmittel nur an der Oberfläche, trägt die Reaktion gleichsam nur Schicht um Schicht des Graphites ab, so führt sie weiter, also zur Bildung der einfachsten Oxydationsprodukte des Kohlenstoffs. Der Vorgang der Oxydation kann am gleichen Produkt mehrmals wiederholt werden; schließlich bildet sich eine hochdisperse, kolloidale Graphitsäure. Unter gleichen Bedingungen werden bei gleicher Zahl der Oxydationen stets Säuren erhalten, deren Aussehen und Zusammensetzung einigermaßen übereinstimmen. — Die scheinbare Krystallgestalt der Graphitsäure beruht sehr wahrscheinlich auf einer Pseudomorphose nach Graphit; es gilt daher im wesentlichen das dort Gesagte, wobei aber im Auge zu behalten ist, daß der Zerteilungsgrad zugenommen hat.

Von großer Bedeutung sind die Zersetzungsprodukte der Graphitsäure, die je nach den Bedingungen — von denen neben der Temperatur der Druck eine der maßgebensten ist und zur Ausscheidung graphitischer Produkte führt — zwischen Ruß und ausgesprochenem Graphit alle möglichen Zwischenstufen einnehmen können. Diese kohligen Rückstände lassen sie je nach ihrer Art mehr oder weniger gut und vollständig wieder in Graphitsäure überführen, gerade so, wie es bei natürlichen und künstlichen Graphiten bei der erstmaligen Oxydation auch beobachtet wird, und die sich untereinander in der Fähigkeit der Graphitsäurebildung sowohl qualitativ wie quantitativ bedeutend unterscheiden. Daß dabei der Dispersitätsgrad des Graphits eine Rolle spielt, ist nach dem früher ausgeführten zu erwarten und erklärt auch die Resultate von Lang. Aber gerade das Verhalten der Graphitsäure bei der Zersetzung spricht besonders für die Annahme, daß

Digitized by Google

Graphit und amorphe Kohle nicht verschiedene allotrope Modifikationen des Kohlenstoffs, sondern verschiedene Erscheinungsformen des schwarzen Kohlenstoffs sind, der neben dem Diamant die einzige allotrope Modifikation ist.

b) Verbindungen des Kohlenstoffs. Mit der Darstellung von Kohlensuboxyd nach dem Verfahren von Diehls durch Erhitzen von Malonsäure mit Phosphorpentoxyd haben sich Stock und Stoltzenberg beschäftigt (Ber., Bd. 50, p. 498), doch ist die Ausbeute, wie Diehls bemerkt (l. c., p. 753), nicht in dem Maße besser, daß die kompliziertere Apparatur durchaus gerechtfertigt wäre. Der Schmelzpunkt von C_2O_3 wurde zu —111.3° neu bestimmt und außerdem die Tension aufgenommen. Der Siedepunkt liegt nahe bei + 6°. Ott (l. c., Bd. 47, p. 2388) berichtet über Bildungsweisen des Suboxydes aus γ-Laktonen.

Die in verschiedener Hinsicht sehr wichtige Rea tion der Überführung von Kohlenoxyd in Kohlendioxyd bei gewöhnlicher Temperatur ist neuerdings durch K. A. Hofmann und seine Mitarbeiter untersucht worden, veranlaßt durch die reaktionshemmende Wirkung kleiner Mengen von Kohlenoxyd in der Wasserstoffabsorptionspipette (Ber., Bd. 49, p. 1650, 1663; Bd. 51, p. 1334, 1526). Von den Stoffen, welche die Oxydation von CO zu CO_2 schon bei gewöhnlicher Temperatur auslösen, erweist sich als praktisch brauchbar die Chromsäure bei Anwesenheit von Mercurichromat. Ferner wurde gefunden, daß hydratisches Kupferoxyd in Gegenwart von Alkalilauge Kohlenoxyd in Karbonat überführt. Die Reaktion geht rascher, wenn der Kontakt schon einige Zeit in Gebrauch gewesen ist, also metallisches Kupfer enthält und einige Zeit unter Luft oder Sauerstoff gestanden hat. Hofmann erklärt dies dadurch, daß bei der Oxydation von Kupfer als Zwischenstufe ein reaktionsfähigeres „Primäroxyd", wahrscheinlich Cu_2O_3.aq, vielleicht auch CuO_2 auftritt, das sich bald in das trägere CuO umwandelt. Der überschüssige Sauerstoff kann wieder auf Kupfer einwirken, im vorliegenden Falle aber auf Kohlenoxyd:

$$Cu_2O_3 + Cu = 3CuO \qquad Cu_2O_3 + CO = 2CuO + CO_2.$$

Erhält der Kontakt einen geringen Zusatz von Iridium, so wird die Oxydation beschleunigt, ohne daß der Mechanismus verändert wird.

Piva (Gazz. chim. ital., Bd. 45, I, p. 219) untersuchte die Einwirkung von Brom auf Kohlenoxyd im Sonnenlichte. Die erwartete Bildung von Kohlenoxybromid tritt nur in geringem Maße ein, da sie durch Nebenvorgänge verdeckt wird. — Boswell und Dickson, die die Wirkung von geschmolzenem Natriumhydroxyd auf verschiedene Stoffe studieren, fanden, daß oberhalb 400° Kohlenoxyd in Dioxyd überführt wird, gemäß der Gleichung $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 40, p. 1779). Nach Zenghelis und Horsch (C. r., Bd. 163, p. 388) verläuft die Reaktion zwischen Natriumperoxyd und Kohlendioxyd lebhafter und rascher als die mit Kohlenoxyd, obschon der thermische Effekt geringer ist. Die Autoren erklären diese Erscheinung durch einen zweistufigen Reaktionsverlauf: die erste Stufe würde demnach zu Perkarbonat führen, $Na_2O_2 + 2CO_2 = Na_2C_2O_6$, die zweite bei dessen Zerfall zu Na_2CO_3, CO_2 und Sauerstoff.

Stock und Kuß (Ber., Bd. 50, p. 159) untersuchten das Kohlenoxysulfid, das in verschiedener Beziehung eine Mittelstellung zwischen Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff einnimmt. Die Darstellung geschieht

Digitized by Google

vorteilhaft durch Zersetzen von thiokarbaminsaurem Ammonium mit Salzsäure. Die Reaktion geht infolge der Einwirkung des Wassers auf COS nicht genau nach der theoretischen Gleichung

$$NH_4 \cdot CO \cdot SNH_2 + 2HCl = COS + 2NH_4Cl,$$

sondern es entstehen auch Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff, die sich jedoch durch Natronlauge leicht entfernen lassen. Durch verdünnte Lauge wird Kohlenoxysulfid absorbiert, von konzentrierter Lauge wird es aber nur sehr langsam aufgenommen. Diese Eigenschaft gestattet nicht nur eine vollständige Reinigung des Oxysulfides vom Dioxyd, sondern die Forscher zeigen auch, wie sie zur quantitativen Bestimmung eines Gemisches der beiden Gase verwertet werden kann. Von den angeführten physikalischen Eigenschaften des Kohlenoxysulfides seien erwähnt: Dichte (bei — 87°): 1,24; Schmelzpunkt: — 138,2°; Siedepunkt (bei 760 mm): — 50,2°. Mit Willfroth (Ber., Bd. 47, p. 144) und Praetorius (l. c., p. 131) veröffentlichte A. Stock Untersuchungen über Selen- bzw. Tellurschwefelkohlenstoff, die nicht nur durch die erforschten Verbindungen bemerkenswert sind, sondern auch wegen der Art der Darstellung und Reinigung Interesse bieten (l. c., p. 154). Ein Gemisch von Selen resp. Tellur mit Graphit wurde zu einer Elektrode geformt und, einer Graphitkathode gegenübergestellt, unter Schwefelkohlenstoff zerstäubt. Neben festen, abfiltrierbaren Stoffen enthielt der Schwefelkohlenstoff in Lösung Kohlensubsulfid, C_2S_3, und Selen- bzw. Tellurschwefelkohlenstoff, CSSe resp. CSTe. Die Trennung von C_2S_3 vom CSSe oder CSTe verursachte bedeutende Schwierigkeiten. Die Bestimmung der Tension der Kondensate erwies sich als sehr bequemes und genaues Mittel zur Ermittlung des Reinheitsgrades. Zugleich ergab sich aus ihr die Tatsache, daß Selenkohlenstoff CSe_2 nicht zu existieren scheint; die Nichtexistenz des Tellurkohlenstoffs CTe_2 wird durch Analogieschluß wahrscheinlich gemacht.

Tellurschwefelkohlenstoff ist gegen Licht und Wärme äußerst empfindlich; bei Zimmertemperatur zerfällt er im Sonnenlicht innerhalb einiger Stunden und selbst bei — 50 Grad wird er durch die Einwirkung einer 50kerzigen Metallfadenlampe zu schwarzen Produkten zersetzt, die Schwefelkohlenstoff, Tellur und Schwefel enthalten. Selenschwefelkohlenstoff ist dagegen weit beständiger. Wie sich die Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffs durch den Eintritt des Selens und des Tellurs ändern, zeigt folgende Zusammenstellung:

	CS_2	CSSe	CSTe
Farbe	farblos	gelb	rot
Dichte	1,26	1,98	2,9 (— 50°)
Schmelzpunkt	— 112°	— 85°	— 54°
Siedepunkt	46°	84°	—
Tension bei 10°	198 mm	45 mm	ca. 2 mm
Brechungsexponent	1,63	1,73	—

Über die Vorgänge bei der Neutralisation der Kohlensäure und über die wahre Stärke der Kohlensäure berichten Thiel und Strohecker (Ber., Bd. 47, p. 945, 1061). Strohecker (ZS. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel, Bd. 31, p. 121), ferner Lotte Pusch (ZS. f. Elekt.-Ch., Bd. 22, p. 206, 293) und Thiel (ZS. f. Elektr.-Ch., Bd. 22, p. 423).

Digitized by Google

Seyler und Lloyd (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 111, p. 138. 994) veröffentlichen Untersuchungen über die Hydrolyse und Ionenspaltung der Carbonate des Lithiums, Natriums, Calciums und Magnesiums. Diese Abhandlungen entziehen sich einer Wiedergabe an dieser Stelle.

c) Carbide. Es ist zweckmäßig, die auch diesmal besonders zahlreichen Arbeiten über Carbide an einer Stelle zusammenfassend zu besprechen. Wie Ruff hervorhebt, sind die grundlegenden Arbeiten von Moissan noch heute richtig und umfassen eine sehr große Zahl von Beobachtungen an Carbiden der verschiedensten Elemente. Fortschritte sind denn zur Hauptsache nur in quantitativ-messender Richtung zu erwarten, oder wie der erwähnte Forscher schreibt (ZS. f. Elekt.-Ch., Bd. 24, p. 159): „bei den Carbiden durch die Bestimmung ihrer Bildungstemperaturen und Beständigkeitsintervalle und bei den Metallen durch die Feststellung ihres Lösevermögens für Kohlenstoff". Auf die Wichtigkeit dieser Forschungen für Technik und metallurgische Forschung braucht kaum hingewiesen zu werden.

Die Vorgänge bei der thermischen Zersetzung des Calciumcarbides sind von Briner und Kuhne verfolgt worden (Journ. chim. phys., Bd. 12, p. 434). Die frühere Annahme von der Bildung eines Subcarbides muß danach fallen gelassen werden: es kommt nur noch ein thermischer Zerfall in die Elemente in Betracht, der schon bei längerem Erhitzen auf 900 Grad in Erscheinung tritt. W. R. Hodgkinson (Journ. Soc. Chem. Ind., Bd. 33, p. 445) berichtet über die Verwendung von Calciumcarbid als Reduktionsmittel bei der Darstellung von Legierungen aus den betreffenden Metallchloriden.

Unsere Kenntnis über das Aluminiumcarbid ist von Briner und Senglet (Journ. chim. phys., Bd. 13, p. 353) und von Ruff und Jellinek (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 97, p. 312; ZS. f. Elekt.-Ch., Bd. 24, p. 159) vervollständigt worden. Die erstgenannten Forscher bestimmten die Geschwindigkeiten des Zerfalls und der Bildung bei verschiedenen Temperaturen und kamen zum Schlusse, daß die Reaktion $Al_4C_3 = 4\,Al + 3\,C$ vollkommen reversibel verläuft. Das Auftreten eines kohlenstoffärmeren Carbides scheint ihnen im Gegensatz zu Ruff und Jellinek unwahrscheinlich. Diesen ist es zwar nicht gelungen, ein solches aufzufinden, aber sicherlich mit Recht weisen sie darauf hin, daß bei den hohen Temperaturen die Stabilitätsverhältnisse andere sind und dementsprechend auch Carbide anderer Zusammensetzung auftreten, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht isoliert werden können. Die Darstellung von reinem Aluminiumcarbid ist nur möglich, wenn mit reinen Stoffen gearbeitet und Stickstoff sorgfältig ferngehalten wird, da, wie auch Fichter und Österheld (ZS. f. Elekt.-Ch., Bd. 21, p. 50) bemerkt haben, festes Aluminiumcarbid bei höherer Temperatur ein gutes Absorptionsmittel für Stickstoff ist. Nahe bei 2200 Grad zerfällt unter Atmosphärendruck Al_4C_3 unter Bildung von Dampf in flüssiges graphitgesättigtes Aluminium und Graphit. Unter der Voraussetzung, daß der Aluminiumcarbiddampf kein anderes Carbid enthält, besteht er bei Atmosphärendruck und etwa 2270 Grad zu rund 55 % aus Al_4C_3.

A. Damiens (Ann. de Chimie, Serie 9, Bd. 10, p. 137) veröffentlicht eine Untersuchung über die Carbide der seltenen Erden, in der er sich hauptsächlich um die Bestimmung der Zersetzungsprodukte dieser Carbide bei der Einwirkung von Wasser bemühte. Neben Wasserstoff konnte er die

Digitized by Google

Anwesenheit von gesättigten Kohlenwasserstoffen unter Ausschluß von Methan nachweisen, sodann von solchen der Äthylen- und der Acetylenreihe. Jedenfalls erfolgt die Zersetzung nach ganz anderen Grundsätzen als beispielsweise bei Calcium- oder Aluminiumcarbid.

In einer weiteren Arbeit zeigt der gleiche Forscher (l. c., p. 330), daß beim Glühen von Ceroxyd mit Kohle nicht Ceroxycarbid, $CeC_2 . 2CeO_2$ entsteht, wie Sterba gefunden haben wollte, sondern eine Lösung von CeC_3 in CeO_2. Außerdem erörtert er die Möglichkeit der Bildung eines Subcarbides, CeC_2 bei der thermischen Zersetzung des normalen Carbides.

Die Untersuchung des Systems Chrom-Kohlenstoff durch Ruff und Foehr ergab die Existenz mehrerer Carbide (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 104, p. 27; ZS. f. Elekt.-Ch., Bd. 24, p. 160). In Kohlenstofflegierungen, welche bis 8,5 % Kohlenstoff enthalten, konnte das Chromcarbid Cr_5C_2 nachgewiesen werden. Der Schmelzpunkt dieses Carbides liegt bei etwa 1665 Grad. Zwischen 2050 und 2250 Grad bleibt der Kohlenstoffgehalt der graphitgesättigten Schmelzen ziemlich konstant und entspricht dem des schon bekannten Carbides Cr_3C_2. Oberhalb 2250 Grad tritt wahrscheinlich ein neues Carbid von der Zusammensetzung CrC auf, das jedoch beim Abkühlen rasch zerfällt. Zwischen die Carbide Cr_5C_2 und Cr_3C_2 schiebt sich bei einem Kohlenstoffgehalt von 8,5 bis 9,6 % C ein Carbid, für das die Formel Cr_4C_2 in Betracht kommen könnte, das aber nicht isoliert werden konnte. Unterhalb 1875 Grad sind die gesättigten Chromkohlenstofflegierungen fest; sie sieden unter 10 mm Druck bei etwa 2570 Grad, wobei reines Chrom abdestilliert.

Die Ermittlung der Beziehungen zwischen Wolfram und Kohlenstoff durch Ruff und Wunsch (l. c., Bd. 85, p. 292) berührt die Glühlampentechnik in erheblichem Maße; übersteigt der Kohlenstoffgehalt eine gewisse Grenze, so wird die Ziehfähigkeit und zweifellos auch das Kristallisationsvermögen des Wolframs erheblich vermindert. Über seine Carbide läßt sich folgendes sagen: Das Triwolframcarbid W_3C schmilzt oberhalb 2700 Grad; es ist dasjenige, welches die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Wolframs bestimmt, da seine Löslichkeit im Metall nur unbedeutend ist. Das Moissansche Diwolframcarbid ließ sich mit Sicherheit nicht nachweisen; dagegen konnte die Existenz eines bei tieferen Temperaturen gegenüber dem W_2C unbeständigen Monowolframcarbides ermittelt werden. Dieses bedingt wahrscheinlich das Lösevermögen des Wolframs für Kohlenstoff, das bei einer bestimmten Temperatur ein Optimm durchläuft und dann wieder kleiner wird.

Ähnliche Verhältnisse wie beim Wolfram finden sich bei den Carbiden des Mangans, Eisens und Nickels wieder. Die sehr lesenswerten Abhandlungen von Ruff und Bormann (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 88, p. 365, 386, 397) und Ruff und Keilig (l. c., p. 410) über die Systeme Mangan-, Nickel-, Eisen- bzw. Kobalt und Kohlenstoff befassen sich fast ausschließlich mit der Ermittlung der Zustandsdiagramme dieser Systeme und es ist ohne die Wiedergabe der Schaubilder nicht möglich, sie hier zu besprechen. Gleiches gilt für die metallographische Untersuchung von Hanemann (l. c., Bd. 84, p. 1) über das System Eisen-Kohlenstoff. In dasselbe Gebiet führt ferner eine Arbeit von Hilpert und Dieckmann (Ber., Bd. 48, p. 1281). Sie fanden, daß der Vorgang $C + CO_2 \rightleftarrows 2CO$ bei der Anwesenheit von Eisentricarbid schneller seinen Gleichgewichtszustand erreicht, Fe_3C also beschleu-

Digitized by Google

nigend wirkt. Sie führen das auf intermediäre Bildung anderer Carbide des Eisens zurück.

Endlich ist noch eine Untersuchung über das Nickelcarbid von Briner und Senglet zu erwähnen (Journ. chim. phys., Bd. 13, p. 369). Dieses Carbid bildet sich aus den Elementen bei 2100 Grad; unterhalb 2000 Grad überwiegt die Zerfallsgeschwindigkeit, da es wie andere Carbide der Schwermetalle endotherm ist. Die Darstellung gelingt deshalb nur bei raschem Abschrecken der Schmelze. Das Löslichkeitsmaximum des Nickels für Kohlenstoff bei 2100 Grad erklären diese Forscher durch die Tatsache, daß die Bildungswärme, die bei gewöhnlicher Temperatur —394 cal beträgt, mit steigender Temperatur zunimmt, bei 2100 Grad das Vorzeichen wechselt und nun mit steigender Temperatur immer positiver, die Reaktion also exothermer wird. Nach dem Prinzip von Le Chatelier fällt aber mit steigender Temperatur die Löslichkeit eines Stoffes, der bei der Lösung Wärme liefert. — Weiteres über die Carbide zu erwähnen verbietet der beschränkte Raum.

VIII. Silicium.

In einer neuen Untersuchung über die Stellung des Siliciums in der thermoelektrischen Spannungsreihe kommt F. Fischer mit Baerwind (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 97, p. 56) zum Schluß, daß die an und für sich positive Thermokraft des Siliciums durch einen kleinen Zusatz von Sauerstoff negativ wird, und daß es deshalb wenig wahrscheinlich ist, daß der Erscheinung zweier durch ihre Stellung in der thermoelektrischen Spannungsreihe deutlich verschiedener Siliciumsorten verschiedene Modifikationen des Siliciums zugrunde liegen.

Die alte Frage, wie weit die Analogie zwischen der Silicium- und der Kohlenstoffchemie geht, ist von A. Stock in einer anregenden Abhandlung neuerdings besprochen worden (Ber., Bd. 50, p. 170). Der Vergleich der Existenzmöglichkeit und Beständigkeit der Bindungen der beiden Elemente mit anderen Elementen führt zu dem Ergebnis, daß Kohlenstoff und Silicium trotz der Übereinstimmung der Höchstwertigkeiten grundlegende Affinitätsverschiedenheiten aufweisen. Die Chemie des Kohlenstoffs erhält ihr eigenartiges Gepräge durch die Tatsache, daß dieser gegen alle „Liganden", ob positiv oder negativ, eine ziemlich gleiche Affinität äußert. Das ist aber beim Silicium als dem positiveren Element nicht mehr der Fall. Seine Verbindungen mit Wasserstoff sind gegenüber den vergleichbaren Kohlenstoffverbindungen erheblich weniger beständig; die Oxyde des Siliciums weisen dafür eine größere Beständigkeit auf, als die des Kohlenstoffs. Kohlendioxyd kennt man nur in seiner einfachen Molekulargröße, während Siliciumdioxyd stets als hochpolymerer Stoff auftritt. Dieser Unterschied bedingt auch die verschiedene Reaktionsfähigkeit der beiden Oxyde. Die ausgesprochene Neigung des Siliciums zur Bindung von Sauerstoff und zur Kondensation der einfachen Moleküle muß zur „Petrifizierung" führen. Die leichte Reaktionsfähigkeit des Kohlendioxydes dagegen erlaubt ihm die Teilnahme an den Vorgängen in der belebten Natur. Schließlich ist noch anzuführen, daß nach Jerusalem Isomorphie zwischen entsprechenden Verbindungen des Kohlenstoffs und des Siliciums nicht besteht, wohl aber vielfach zwischen solchen des Silicums, Zinns und Bleies. Der Zusammenhang zwischen Kohlenstoff- und Siliciumchemie ist infolgedessen ein rein formaler. Da

Digitized by Google

jedoch in neuester Zeit die Zahl der Siliciumverbindungen wesentlich zugenommen hat, sah sich Stock veranlaßt, eine einheitliche Nomenklatur vorzuschlagen, die auch auf die Borverbindungen übertragen werden kann (Ber., Bd. 49, p. 108; Bd. 50, p. 169, 1769). Er lehnt sich dabei an die Nomenklatur der organischen Chemie an, will aber alles vermeiden, was einen inneren Zusammenhang mit dieser vermuten lassen könnte. Die Vorschläge sollen hier an der Hand einiger Beispiele erläutert werden:

XH_4	Methan	Monosilan	(Monoboran)
X_2H_6	—	Disilan	Diboran
X_5H_{12}	Pentan	(Pentasilan)	(Pentaboran) usw.
X_2H_4	Äthylen	Disilen	(Diboren)
X_2H_2	Acetylen	Disilin	usw.
XH_3	Methyl	Monosilyl	Monoboryl usw.
XH_3OH	Methanol dagegen	Oxymonosilan	Oxymonoboran.

Die Bezeichnung „Säure" ist für Verbindungen wie HSiOOH nicht angebracht, weil diese Stoffe meist keine Säuren sind. Deshalb wird das doppelt gebundene Sauerstoffatom durch „oxo" bezeichnet. HSiOOH heißt also Oxy-oxo-monosilan. Verbindungen, welche die Gruppe Si—O—Si enthalten, werden zurückgeführt auf wasserstoffhaltige Stammformen, „Siloxane" genannt, z. B. $SiH_3 \cdot O \cdot SiH_3$ „Disiloxan". Weitere Bezeichnungsweisen ergeben sich bei der Besprechung der nachfolgenden Abhandlungen von Stock und seinen Mitarbeitern. Die erste, in Gemeinschaft mit Somieski (Ber., Bd. 49, p. 111), behandelt die aus Magnesiumsilicid und Säuren entstehenden Siliciumwasserstoffe. Das verwendete Magnesiumsilicid, dessen Darstellung beschrieben wird, muß frei von Schwefel und Phosphor sein, weil die daraus entwickelten Wasserstoffverbindungen nur schwierig zu beseitigen sind. Die Zersetzung des Magnesiumsilicides durch Säure ist ein recht verwickelter Vorgang und verläuft nicht nach der einfachen Formel $Mg_2Si + 4HCl = SiH_4 + MgCl_2$. Neben flüchtigen Siliciumwasserstoffen und Wasserstoff entsteht ein weißer Rückstand, der von Besson als „Silicoameisensäure" bezeichnet worden war. Aus dem Rohgas wurden die verschiedenen Siliciumwasserstoffe durch fraktionierte Destillation im Vakuum, unter steter Kontrolle mittels Tensionsmessungen isoliert. Es sind dies Monosilan SiH_4, Disilan Si_2H_6, Trisilan Si_3H_8 und Tetrasilan Si_4H_{10}. Außerdem konnte die Anwesenheit von Penta- und wahrscheinlich auch von Hexasilan, Si_5H_{12} und Si_6H_{14} nachgewiesen werden. Disilen, Si_2H_4, dessen Bildung von anderer Seite vermutet worden war, tritt nicht auf. Die höheren Hydride sind selbstentzündlich. Ganz reines Monosilan ist an der Luft beständiger, doch entzündete es sich gelegentlich auch. Die folgende Tabelle enthält die Mengen der bei einem Versuch erhaltenen Siliciumwasserstoffe als Anhaltspunkt für die Ausbeuten, Schmelzpunkt und Siedepunkt, sowie die Flüssigkeitsdichte:

	Menge	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Flüssigkeitsdichte
SiH_4	1,372 g	— 185°	— 112°	0,415 (—164°)
Si_2H_6	1,026 „	— 132,5°	— 15°	0,69
Si_3H_8	0,583 „	— 117°	+ 53°	0,725
Si_4H_{10} . . .	0,324 „	— 93,5°	ca. 90°	0,79
Si_5H_{12} . . . und Si_6H_{14} . . .	0,244 „	—	—	—

Digitized by Google

Die Silane werden durch Basen zersetzt, wobei Silikat und Wasserstoff auftreten. Mit Wasser verläuft die Reaktion erheblich langsamer; maßgebend für die Geschwindigkeit ist der Alkaligehalt des Glases (Ber., Bd. 51, p. 989).

Mit Chlor und Brom reagiert Monosilan außerordentlich heftig (Ber., Bd. 50, p. 1739). Die Reaktion macht sich mit Brom schon bei — 78 Grad bemerkbar und führt gleichzeitig zu allen vier Bromsubstitutionsprodukten. Die Ausbeuten der verschiedenen Bromverbindungen können durch die Versuchsbedingungen etwas beeinflußt werden. So gelang es, die Reaktion so zu führen, daß hauptsächlich Mono- und Dibrom-monosilan gebildet werden; in Molprozenten ergaben sich z. B. 55,5 % SiH_3Br, 28,5 % SiH_2Br_2, 9,5 % $SiHBr_3$ und 6,5 % $SiBr_4$. — Bei Gegenwart von Aluminiumbromid wird Monosilan durch Bromwasserstoffgas praktisch quantitativ bromiert, wobei neben den anderen Brom-monosilanen vorzugsweise Dibrom-monosilan entsteht (Ber., Bd. 51, p. 991). Diese eigenartige Darstellungsweise eignet sich auch zur Chlorierung der Silane und ist der direkten Einwirkung von Halogen des gemäßigten Verlaufes wegen vorzuziehen. Mono- und Dibrom-monosilan sind unterhalb + 1,9 bzw. 66 Grad farblose Flüssigkeiten, die an der Luft entflammen, unter Ausschluß von Luft und Wasser jedoch ziemlich beständig sind.

Die Reaktionsprodukte mit Wasser hat Stock mit Wintgen (Ber., Bd. 50, p. 1754) und mit diesem und Somieski (l. c., p. 1764) untersucht. Aus SiH_3Br entsteht fast augenblicklich Disiloxan

$$2\,SiH_3Br + H_2O = (SiH_3)_2O + 2\,HBr,$$

eine bisher unbekannte, gasförmige Verbindung, die in der Zusammensetzung nicht aber in den Eigenschaften dem Dimethyläther entspricht. An der Luft entzündet es sich nicht, dagegen mit reinem Sauerstoff. Wasser zersetzt Disiloxan, wahrscheinlich unter Bildung von Polymeren des Oxo-monosilans, $SiH_2(O)$ und des Dioxo-disiloxans, $SiH(O) \cdot O \cdot SiH(O)$, das bisher „Silicoameisensäureanhydrid" genannt wurde. Die leichte Überführbarkeit durch Chlor in das bekannte Hexachlor-disiloxan $(SiCl_3)_2O$ belegt die Auffassung als Disiloxan, $SiH_3 \cdot O \cdot SiH_3$. Auch Hexachlor-disiloxan reagiert mit Chlor; es entsteht zur Hauptsache Tetrachlor-monosilan, eine gegen Wasser außerordentlich empfindliche Flüssigkeit, die bei 56,8° siedet.

Aus Dibrom-monosilan entsteht bei der Reaktion mit Wasser Oxo-monosilan, $SiH_2(O)$, eine gasförmige Verbindung, die sich bald polymerisiert, wobei „ringförmige" Siloxane, nichtflüchtige und unlösliche Verbindungen auftreten, wie $H_2Si \cdot O \cdot SiH_2$. „Disildioxan", $H_2Si \cdot O \cdot SiH_2 \cdot O \cdot SiH_2$, O O „Trisiltrioxan" usw. Es ist beachtenswert, daß die sauerstoffhaltigen Abkömmlinge der Silane mit wachsendem Gehalt an Sauerstoff immer stärkere Neigung zur Polymerisation zeigen. Die Siloxane sind von theoretischer Bedeutung, weil sie als Stammform der vielen Verbindungen mit der Gruppe —Si · O · Si— angesehen werden müssen. Eine andere Reihe leitet sich vom Oxo-monosilan ab, das Ruff deshalb als „Prosiloxan" bezeichnet.

In der Literatur finden sich eine große Zahl substituierter Siliciumverbindungen — zur Hauptsache mit organischen Radikalen — beschrieben, die sich auf die genannten Stammformen zurückführen lassen. Von neueren Arbeiten dieser Richtung seien erwähnt die von Grüttner und Krause

Digitized by Google

Ber., Bd. 50, p. 1559) und von G. Martin[1]) (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 105, p. 2860).

Die Erstgenannten beschreiben kernhalogensubstituierte Silane, die sie mittels der Grignardschen Reaktion darstellten. p-Halogenphenylmagnesiumbromid setzt sich mit $SiCl_4$ zu p-Halogenphenylsiliciumtrichlorid um, aus dem sie die gesuchten p-Halogenphenyl-siliciumalkyle erhielten. Nach Martin läßt sich aus Hexachlor-disilan durch Einwirkung von Äthylalkohol das Chlor stufenweise durch OC_2H_5 ersetzen. Die Verbindungen Pentachloräthoxydisilan, $Si_2Cl_5 \cdot OC_2H_5$ bis Hexäthoxydisilan, $Si_2(OC_2H_5)_6$ sind ziemlich hoch siedende Verbindungen (Kp oberhalb 100 Grad), die sich an feuchter Luft zu festen, explosiven Oxyverbindungen zersetzen.

Diesen Abhandlungen schließt sich eine Arbeit von Pellini (Gazz. chim. ital., Bd. 45, I. p. 380) über die Alkylester der Kieselsäure an. — Schwarz (Ber., Bd. 49, p. 2358) berichtet über die Löslichkeit von Kieselsäure in Ammoniak und die dabei auftretende Bildung von Ammoniumsilikat, das sich als solches zwar nicht isolieren läßt; jedoch gelang die Darstellung des Triäthylammoniumsalzes der Metakieselsäure.

Hedvall, der die im allgemeinen noch wenig bekannten Reaktionen zwischen festen Körpern studiert, hat die Silikatbildung beim Erhitzen von Kieselsäureanhydrid mit den Oxyden des Calciums, Bariums und Magnesiums untersucht (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 98, p. 57). Gefälltes und bei 500 Grad entwässertes Kieselsäureanhydrid reagiert schon bei 1000 Grad mit Calciumoxyd, andere Formen des SiO_2 erst bei höherer Temperatur, Quarz z. B. oberhalb 1400 Grad. Mit Bariumoxyd läßt sich Silikatbildung schon bei 900 Grad nachweisen.

Pukall (Ber., Bd. 49, p. 396) hat die Einwirkungsprodukte von Wasser und gespanntem Wasserdampf auf Alkalisilikatschmelzen verschiedener Zusammensetzung untersucht.

Von den zahlreichen Arbeiten über die Silikatchemie sind damit nur einige wenige herausgegriffen worden.

IX. Zirkon, Zinn, Blei[2]).

Von den Untersuchungen über das Zirkon müssen vor allem die von Chauvenet und seinen Mitarbeitern erwähnt werden. Er erbrachte neue Beweise für die Existenz des Zirkonylradikals [ZrO] (C. r., Bd. 164, p. 630) und stellte in der Folge eine große Anzahl von Verbindungen dieses Radikals dar, die jedoch im einzelnen nicht besprochen werden können. Aus den Resultaten folgt, daß die Verbindungen des Zirkonylradikals eine große Neigung zur Bildung von Verbindungen des Typus ($ZrO.X.ZrO_2$) besitzen ($X = Cl_2$, Br_2, SO_4 oder ein anderes saures Radikal). Bis jetzt hat er folgende Verbindungsgruppen des Zirkonyls untersucht: Fluoride (l. c., p. 727), Bromide (p. 816), Nitrate (mit Nicolle, l. c., Bd. 166, p. 781, 821), Sulfate (l. c., Bd. 164, p. 864, 946; Bd. 165, p. 25, mit Gueylard, l. c., Bd. 167, p. 24, 167). Eigenartig ist das Verhalten der Ammoniakate des Zirkonchlorides

---

[1]) Weitere Abhandlungen über Si-Verbindungen von Martin: l. c., S. 2836, Chem.-News, Bd. 111, S. 208. Vergleiche auch Kipping, gleiche Ztschr., S. 135.

[2]) Die sehr zahlreichen Arbeiten über die seltenen Erden können ihrer besonderen Natur wegen hier nicht besprochen werden. Einesteils fallen sie in das Referiergebiet der analytischen Chemie, anderseits in das der Spektrochemie.

Digitized by Google

(Bruère und Chauvenet, l. c., p. 201). Das bis 195 Grad stabile Tetrammoniakat verliert beim Erhitzen nicht Ammoniak, sondern spaltet zwischen 225 und 250 Grad HCl ab, unter Bildung des Amides $Zr(NH_2)_4$. Bei weiterem Erhitzen scheint das Imid $Zr(NH)_2$ zu entstehen, das bei etwa 350 Grad in das Nitrid Zr_3N_4 übergeht. Dieses ist in Wasser unlöslich und entwickelt beim Schmelzen mit NaOH Ammoniak. Die von älteren Forschern beschriebenen Stickstoffverbindungen des Zirkons waren sehr wahrscheinlich Gemische von Amid und Imid. Über neue basische Salze des Zirkons komplizierter Zusammensetzung berichtet Rodd (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 111, p. 396); Venable und Giles (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 40, p. 1653) beschreiben ein basisches Zirkonylchromat von der Zusammensetzung $2ZrO(OH)_2 \cdot ZrO \cdot CrO_4 \cdot 8H_2O$, das sie durch Erhitzen von Zirkonhydroxyd mit Chromsäure darstellen konnten, während vor einigen Jahren Haber annahm, daß im Gemisch von Chrom- und Zirkonsalzen keine bestimmten Verbindungen vorliegen würden. Im Bd. 97 der ZS. f. anorg. Ch., p. 73, geben Ruff und Lauschke ihre Versuche zur Herstellung von temperaturbeständigen Zirkongefäßen bekannt.

Abgesehen von einigen Abhandlungen über die allotropen Formen des Zinns von Wigand (ZS. f. Elekt.-Ch., Bd. 20, p. 38) und Brönstedt (ZS. f. phys. Ch., Bd. 88, p. 479), die sich mit den Umwandlungswärmen des weißen und grauen Zinns befassen, liegen über die Chemie des Zinns nur verhältnismäßig wenige und meistens kürzere Arbeiten vor, die im folgenden kurz besprochen werden.

Die bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Stannochlorid auftretenden Reaktionen sind von Durrant (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 107, p. 622) untersucht worden. Bis zur Temperatur von 90 Grad entwickelt sich aus festem $SnCl_2$ und H_2SO_4 Chlorwasserstoff, bei höheren Temperaturen jedoch vorwiegend SO_2; die Reaktion endet mit der Bildung von SnO_2 neben SO_2. In wässeriger Lösung verläuft der Vorgang infolge der Bildung von H_2S und der damit verbundenen Nebenreaktionen verwickelter. Das Studium der Oxydation von $SnCl_2$ durch schweflige Säure in salzsaurer Lösung brachte darüber einige Aufklärung. Der primäre Vorgang ist

$$3SnCl_2 + 6HCl + H_2SO_3 = 3SnCl_4 + 3H_2O + H_2S.$$

H_2S wirkt zum Teil in bekannter Weise auf SO_2, anderseits entsteht auch etwas Stannisulfid.

Durch die Untersuchung des Verhaltens von Stannifluorid in fluorwasserstoffhaltiger Lösung mit Schwefelwasserstoff und durch Bestimmung der Leitfähigkeit kam Furman (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 40, p. 906) zur Ansicht, daß der Einfluß der Flußsäure in der Zurückdrängung der Dissoziation des SnF_4 besteht, und daß eine Komplexbildung kaum in Frage kommt. Wie weit diese Auffassung den Tatsachen entspricht, kann hier nicht zur Diskussion stehen. Druce (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 111, p. 418) beschreibt die Darstellung des Kaliumstannichlorids. Er oxydiert das durch Zusammengeben von $SnCl_2$ und KCl entstehende K_2SnCl_4 durch Chlor in Gegenwart von Salzsäure. — Schließlich will Keller (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 39, p. 2354) in einer bei einem Gräberfund gehobenen Zinnmasse ein neues Oxychlorid des Zinns festgestellt haben, auf das die Formel $SnCl_2 \cdot SnO$ annähernd paßt. Wenn diese Substanz auch aus kleinen Krystallen bestand, so kann sie nach Ansicht des Berichterstatters wahrscheinlich dennoch

Digitized by Google

als bloße Zufallsverbindung bewertet werden, die bei einem hydrolytischen Vorgang unter besonders günstigen Umständen entstanden ist.

Kleinschmidt (Monatsh. f. Ch., Bd. 39, p. 149) berichtet über die Metazinnsäure und Metazinnverbindungen. Die durch Einwirkung konzentrierter Salpetersäure auf Zinn in der Kälte entstehende Verbindung ist das Tetrahydrat der pentameren Metazinnsäure, gemäß der Formel

$$(H_2SnO_3)_5 \cdot 4\,H_2O;$$

über Schwefelsäure getrocknet verliert sie das Krystallwasser. Läßt man die Oxydation des Zinns in der Hitze vor sich gehen, so fällt zuerst ein wasserlösliches Orthonitrat aus, das sich bald zu Metastanninitrat, $5\,SnO_2 \cdot 2\,HNO_3 \cdot 3\,H_2O$ umsetzt. Diese Verbindung ist dem aus Metazinnsäurepräparaten mit konzentrierter Salzsäure entstehenden Stannylchlorid, $5\,SnO_2 \cdot 2\,HCl \cdot 3\,H_2O$ vergleichbar.

Die Beobachtung von Heller (ZS. f. phys. Ch., Bd. 89, p. 761), daß Blei in einer mit Salpetersäure versetzten Bleisalzlösung sich in eine andere Modifikation umwandelt, ist von Creighton (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 37, p. 2064) bestätigt worden, und bildete den Ausgangspunkt einer Untersuchung von Cohen und Heldermann (ZS. f. phys. Ch., Bd. 89, p. 733) auf pyknometrischem und dilatometrischem Wege. Es ergab sich, daß dem umgewandelten Blei eine um etwa 17 Einheiten in der dritten Dezimale größere Dichte zukommt, wodurch sein Verhalten, das äußerlich der „Zinnpest" entspricht, erklärt wird. Die Ergebnisse der dilatometrischen Untersuchung weisen darauf hin, daß mehr als zwei Formen des Bleis gleichzeitig vorhanden sind. Die Ermittlung der Stabilitätsverhältnisse der einzelnen allotropen Formen ist allerdings noch ausstehend.

Auf die Anwesenheit von verschiedenen Formen bei frisch destilliertem Blei glauben Lambert und Cullis (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 107, p. 210) die Tatsache zurückführen zu dürfen, daß solches Blei von reinem Wasser und Sauerstoff sehr schnell angegriffen wird, da die elektrischen Differenzen die Bildung von Bleiionen begünstigen. Wenn destilliertes Blei längere Zeit im Vakuum aufbewahrt worden ist, wobei es seine stabile Form hat annehmen können, so ist es korrosiven Einflüssen gegenüber bedeutend widerstandsfähiger geworden.

Zur Darstellung von Bleisubhalogeniden aus Bleisuboxyd und Alkylmonohalogenid gibt Denham (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 111, p. 29; Bd. 113, p. 249) ein verbessertes Verfahren zur Herstellung des Bleisuboxydes, das im Erhitzen von Bleioxalat im Vakuum auf 375 Grad besteht. Bleisubchlorid entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Äthylchlorid mit Suboxyd auf 311 Grad. Das Subbromid bildet sich leichter und schon bei tieferer Temperatur. Subjodid wurde auf gleiche Weise mit Methyljodid dargestellt. Die Subhalogenide des Bleis sind an der Luft ziemlich beständig, werden aber durch Permanganat leicht oxydiert. Mit Säure zerfallen sie in Blei und Bleihalogenid.

Die von Zotier (Bull. Soc. Chim. [4], Bd. 15, p. 402; Bd. 21, p. 241, 244) untersuchte Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Bleisalze ist verschieden bei neutralen und basischen Salzen. In neutralen Salzen entsteht zuerst Bleisuperoxyd, das in der Folge mit H_2O_2 reagiert, so daß sich am Ende der Reaktion kein Superoxyd mehr vorfindet. In basischen Salzen führt der Vorgang außerdem zu kolloidal gelöstem Superoxyd. Diese Lösung ist

Digitized by Google

recht beständig. Sie macht aus Jodiden Jod frei und gibt auch andere Reaktionen des Wasserstoffsuperoxyds. Zur Fällung von Bleisuperoxyd kommt es nur in alkalischer Lösung.

Nach Euston (Journ. of Ind. and Engin. Ch., Bd. 6, p. 382) ist im basischen Bleicarbonat, für das er die Formel $PbCO_3.Pb(OH)_2$ gibt, das Bleihydroxyd nicht mechanisch beigemengt, sondern absorbiert. Zu dieser Feststellung stützt er sich auf die Tatsache, daß beim Schütteln von basischem Bleicarbonat mit Salzen wie $ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$, $CaCO_3$ u. a. Bleihydroxyd von diesen absorbiert wird, und Komplexe entstehen wie $ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2.3Pb(OH)_2$ und $2CaCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. (Falls es sich wirklich um Verbindungen in molekularen Verhältnissen handelt, wäre der Vorgang vielleicht eher durch Wirkung von Nebenvalenzen zu erklären als durch Absorption; ohne diese damit auszuschließen, da ein prinzipieller Unterschied zwischen beiden Bindungsvorgängen kaum besteht, sondern nur ein gradueller. Ref.)

Reinders und Hamburger (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 89, p. 71) veröffentlichen eine Untersuchung über die höheren Oxyde des Bleis. Bei den Dissoziationsbestimmungen fanden sie alle jene Erscheinungen, die bei solchen oft recht lästig sind: Verzögerungen in der Einstellung des Gleichgewichts, dessen Abhängigkeit von der Vorgeschichte des Materials, Korngröße, Oberflächenbeschaffenheit und Sinterung, Auftreten fester Lösungen usw. Es konnte festgestellt werden: Die Oxyde, die aus PbO_2 durch Entzug von Sauerstoff entstehen, bilden eine kontinuierliche Reihe fester Lösungen, welche bei $PbO_{1.36}$ durch das Auftreten von PbO unterbrochen wird, das mit dem höheren Oxyd im Gleichgewicht steht. Die festen Lösungen sind gegenüber Mennige metastabil. Die Verbindung, die beim Erhitzen von PbO_2 auf 350 Grad entsteht, besitzt keine konstante Zusammensetzung, sondern ist ebenfalls eine feste Lösung verschiedener Oxyde, deren Sauerstoffgehalt zufällig mit der Formel Pb_2O_3 übereinstimmt. Gleiches gilt von anderen höheren Oxyden des Bleis, wie von Pb_5O_8, Pb_5O_7 usw. Außerdem wurde die Bildungswärme der Mennige aus den Dissoziationsdrucken für zwei Temperaturen mit Hilfe der bekannten thermodynamischen Gleichungen zu 35954 cal. bei 550 Grad berechnet.

Die folgenden Abhandlungen betreffen Darstellung und Eigenschaften der Arsenate des Bleis. In bezug auf Einzelheiten muß auf die Originalliteratur verwiesen werden. V. Tartar und Robinson (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 36, p. 1853): Bleihydroarsenat, $PbHAsO_4$, -pyroarsenat, $Pb_2As_2O_7$. Ennis Smith (l. c., Bd. 38, p. 2014): Durch Einwirkung von Dinatriumarsenat auf Bleinitrat oder Bleiacetat entstehen Gemische von Dibleiarsenat, $PbHAsO_4$ und Bleioxyarsenat, $Pb_5(OH)(AsO_4)_3$. Mc Donnell und C. M. Smith (l. c., p. 2027): Monoorthobleiarsenat, $PbH_4(AsO_4)_2$. Dibleiorthoarsenat, $PbHAsO_4$. Tribleiorthoarsenat, $Pb_3(AsO_4)_2$. Bleimetarsenat, $Pb(AsO_3)_2$, Monobleipyroarsenat, $PbH_2As_2O_7$. Dibleipyroarsenat (l. c., p. 2366): Gleichgewicht des Systems $PbO.As_2O_5.H_2O$. (Am. Journ. Sci., Sill. [4], Bd. 42, p. 139): Darstellung und Eigenschaften des Bleichlorarsenats, $3Pb_2(AsO_4)_2 \cdot PbCl_2$, des künstlichen Mimetits. (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 39, p. 937): Basische Arsenate. Octobleiarsenat, $8PbO \cdot As_2O_5 \cdot 0{,}5H_2O$. Hydroxymimetit, $Pb_4(PbOH)(AsO_4)_3 \cdot H_2O$. 5.2.4.-Bleihydroxyarsenat, $Pb_5(PbOH)_2(AsO_4)_4$, und ähnliche Verbindungen. Mc Donnell und T. Graham (l. c., p. 1912): Die Zersetzung von Dibleiarsenat durch Wasser. $PbHAsO_4$ wird als

Digitized by Google

insektentötendes Mittel verwendet, schadet aber den Pflanzen. Bei langer Einwirkung des Wassers entsteht Hydroxymimetit.

Endlich ist noch eine Notiz von Kassner (Arch. Pharm., Bd. 255, p. 130) zu erwähnen, in der er darauf hinweist, daß die Darstellung eines Triplumbates durch Fischer und Ploetze (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 75, p. 21) die von ihm schon vor Jahren aufgefundene Tatsache der Existenz von Polybleisäuren bestätigt. Diese sind den Polykieselsäuren analog; Polyzinnsäuren konnten dagegen mit Sicherheit noch nicht nachgewiesen werden.

X. Stickstoff.

a) Elementarer Stickstoff. Die Forschungen über das Wesen und die Eigenschaften des aktiven Stickstoffs sind auch in dieser Berichtezeit fortgeführt und die Ergebnisse sind in einer größeren Anzahl von Abhandlungen niedergelegt worden. Nach der Auffassung von Strutt besteht die Aktivierung bekanntlich in der Aufspaltung des N_2-Moleküls in die N-Atome. In einer zusammenfassenden Arbeit (ZS. f. Elekt.-Ch., Bd. 21, p. 267) bemerkt Ad. Koenig, daß bei den uns zur Verfügung stehenden Temperaturen eine thermische Aktivierung des Stickstoffs nicht nachweisbar ist, wie es nach Langmuir beim Wasserstoff der Fall ist. Doch ist beim Stickstoff eine Aktivierung möglich durch Stoßionisation mittels Funkenentladungen bei Drucken von einigen Millimetern. Über die dabei auftretende Erscheinung des Nachleuchtens wurde vor einiger Zeit eine rege Diskussion geführt, über die in früheren Berichten jeweilen referiert worden ist, und deren Fortgang im folgenden kurz besprochen werden soll. Beide Forschergruppen — Baker und Strutt, sowie Koenig und Elöd einerseits, Tiede und Domcke anderseits — beharren vorerst auf der Richtigkeit ihrer Beobachtungen. Tiede und Domcke, nachdem sie früher mit aus Bariumazid entwickeltem Stickstoff gezeigt hatten, daß das Nachleuchten nur bei einem kleinen Gehalt an Sauerstoff eintritt, haben nun einen Weg beschrieben (Ber., Bd. 47, p. 420), auf dem es gelang, auch mittels erhitztem Kupfer Stickstoff in hohem Maße sauerstofffrei zu machen. Unter den niedrigen Drucken ist bei Rotglut die Dissoziation des Kupferoxyds schon recht merkbar. Sie konnten aber bei tieferen Temperaturen, deren Wahl durch den herrschenden Druck bedingt ist, den anwesenden Sauerstoff quantitativ zur Absorption bringen. Das Nachleuchten und die von Strutt beschriebenen Reaktionen des aktiven Stickstoffs traten dann nicht ein, wohl aber, wenn eine Spur Sauerstoff in die Funkenstrecke gebracht wurde. Koenig und Elöd bestätigen zwar diese Ergebnisse (l. c., p. 523), halten aber dafür, daß es nicht nur der Sauerstoff ist, der das Leuchten begünstigt, sondern ebenso sehr der Quecksilberdampf aus der Pumpe, der dieses verhindert, was sie durch ihre Versuche im quecksilberfreien Apparat belegen wollen. Tiede und Domcke entgegnen durch Hinweis auf ihre Versuche (Ber., Bd. 47, p. 2284). Baker und Strutt (l. c., p. 801) wiederholten die Versuche von T. und D. mit Azidstickstoff: Das Nachleuchten ist deutlich! Dann reproduzierten sie die Experimente zur Absorption der Sauerstoffreste durch Kupfer bei den von T. und D. festgelegten Bedingungen: Das Resultat ist dem von T. und D. direkt entgegengesetzt! (l. c., p. 1049). Außerdem betonen sie, daß es nicht in erster Linie das Nachleuchten ist, das sie zur Annahme einer aktiven Stickstoffart geführt hat, sondern deren chemische Reaktionen, wie Bildung von Nitrid mit Natrium, Quecksilber, Zink, Cadmium, Arsen

Digitized by Google

und Schwefel, Bildung von Blausäure beim Einleiten von aktiviertem Stickstoff in eine Reihe von Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten, und zwar in titrierbarer Menge. (Vergleiche auch Proc. Roy. Soc. Lond., A, Bd. 91, p. 303). Ähnliche Versuche wie Strutt und seine Mitarbeiter beschreibt auch v. Kowalski (C. r., Bd. 158, p. 625), der Stickstoff, welcher über erhitztes Kupfer geleitet und sodann bei 200 Grad zwischen einer Platinanode und Kaliumkathode durchfunkt worden war, in ein starkes elektrisches Feld brachte und dabei Lumineszenz wahrnehmen konnte.

Im Juli 1914 haben Baker, Tiede, Strutt und Domcke (Ber., Bd. 47, p. 2283) ihre Versuche in London gemeinsam wiederholt; sie mußten die Beobachtungen beider Forschergruppen bestätigen: einmal erwies sich das Nachleuchten bei Spuren von Sauerstoff stärker, anderseits war die Struttsche Form des Entladungsgefäßes für das Nachleuchten günstiger, so daß dieses auch bei sauerstoffreiem Stickstoff beobachtet werden konnte. In einer weiteren Mitteilung bestätigt sodann Strutt die Richtigkeit der Tiedeschen Versuche und stützt sie durch neue Experimente (Proc. Roy. Soc. Lond., A, Bd. 92, p. 438). Nicht nur Sauerstoff ist befähigt, das Nachleuchten und die Bildung einer aktiven Stickstoffart anzuregen, sondern auch eine Anzahl anderer Stoffe, wie Kohlenwasserstoffe (mit Ausnahme des Methans), Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff usw., aber auch Metalldämpfe, im Gegensatz zu Koenig. (Über diesen Punkt steht die Aufklärung zur Stunde noch aus. Vergleiche auch die Notiz von Tiede, Ber., Bd. 49, p. 1741 und Koenig [ZS. f. Elektr. Ch., Bd. 21, p. 267].) In einer folgenden Untersuchung beschäftigt sich Strutt mit den Ausbeuten an aktivem Stickstoff in den verschiedenen Bereichen der Entladungsstrecke (Proc. Roy. Soc. Lond., A, Bd. 92, p. 438). Die Hauptmenge wird in der Nähe der Kathode gebildet. Im Faradayschen Dunkelraum ist die Ausbeute minimal, steigt in der positiven Säule wieder zu einem konstanten Wert an, der von der Länge und dem Querschnitt der Säule abhängig ist. Aktiver Stickstoff entsteht auch bei gewöhnlichem Druck bei Funkendurchgang; die Konzentration der umgebenden Atmosphäre verhindert jedoch eine beträchtliche Bildung. Studien über die Leuchtdauer werden in Bd. 94, p. 88 der genannten ZS. veröffentlicht; ein zusammenfassender Vortrag vor der Chem. Soc. London findet sich in ihrer ZS., Bd. 113, p. 200 wiedergegeben.

Schließlich sei noch die spektroskopische Untersuchung von Jevons (Proc. Roy. Soc. Lond., A, Bd. 91, p. 120) erwähnt. Im Zusammenhang mit der Frage des aktiven Stickstoffs beschreibt der Verf. ein Bandenspektrum des Bornitrids und er hält dafür, daß Bor, Silicium und Kohlenstoff im Nachleuchten des Stickstoffs das Spektrum der Nitride zeigen, daß also eine Verbindung eingetreten ist.

Eine andere Polemik — Koenig und seine Mitarbeiter gegen Fischer und Hene — drehte sich um die Frage, ob der Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff bei elektrischen Entladungen im Minderdruck eine Aktivierung beider Gase (Koenig), oder ob ihr nur eine solche des Sauerstoffs vorausgehe (Fischer). Dazu veröffentlichen Koenig und Elöd eine Abhandlung über die Aktivierung eines Stickstoff-Sauerstoff-Gemisches im Gleichstromglimmbogen, der etwas andere Bedingungen schafft als die Kondensatorentladung (Ber., Bd. 47, p. 516; siehe auch ZS. f. Elektr. Ch., Bd. 21, p. 267 und die Monographie von Koenig, Über die elektrische

Digitized by Google

Aktivierung des Stickstoffs, Karlsruhe, 1914). Der auf diese Weise aktivierte Stickstoff zeigt ähnliche Reaktionen, wie der auf anderem Wege erzeugte; mit Wasserstoff, Sauerstoff, Ozon und Methan verbindet er sich nicht. Aber auch reiner Sauerstoff zeigt nach dem Durchgang der elektrischen Entladung ein schwaches Nachleuchten, ist also aktiviert und vermag dann mit aktiviertem Stickstoff Stickoxyde zu bilden. Die Entaktivierung des Sauerstoffs verläuft jedoch rascher als die des Stickstoffs, wohl infolge der Bildung von Ozon. Nach diesen Autoren tritt das Stickstoffnachleuchten während dem stark exothermen Vorgang $2N \rightarrow N_2$ ein. Dieser wird beschleunigt durch die Anwesenheit von Fremdstoffen, die mit ihm keine Verbindung eingehen, das Leuchten wird also verstärkt. Tritt aber eine solche ein, so ist das Nachleuchten weniger stark, oder überhaupt nicht wahrnehmbar, weil die auftretende Energiemenge auf jeden Fall kleiner sein wird als bei der Kondensation von Stickstoffatomen zu -molekülen.

Auch Strutt beschreibt die Erscheinung des Nachglühens der elektrischen Entladung in Gemischen von Stickstoff und Sauerstoff, die vom Glühen des aktiven Stickstoffs gänzlich verschieden ist (Phys. ZS., Bd. 15, p. 274). Er kommt zum Schluß, daß das Nachglühen der Luft durch die Bildung von Stickoxyd und Ozon während der Entladung und die Oxydation des Stickoxyds nach der Entladung durch den Ozon veranlaßt wird. Die Intensität des Glühens ist am größten bei einem Sauerstoffgehalt von 90%. Die oxydierbare „Modifikation" des Stickstoffs, die Lowry (Phil. Mag. [6], Bd. 28, p. 412) beobachtet haben will, wird wohl auf die gleichen Erscheinungen wie die soeben erwähnten zurückgeführt werden dürfen.

b) Stickoxyde. Die Untersuchungen über die Verbindungen des Stickstoffs haben im Verlaufe der letzten Jahre einen solchen Umfang angenommen, daß eine auch nur einigermaßen vollständige Erwähnung den Umfang dieses Berichtes weit überschreiten würde. Der Berichterstatter muß sich auf einige wenige Arbeiten beschränken; vor allem müssen die oft sehr interessanten Arbeiten, die sich mit der technischen Seite befassen, übergangen werden. — Der Übergang von den soeben besprochenen Arbeiten zu der Chemie der Stickoxyde kann durch eine Abhandlung von V. Ehrlich und Fr. Ruß hergestellt werden (Monatsh. f. Ch., Bd. 36, p. 317), in der die Beeinflussung der elektrischen Größen durch die bei der elektrischen Entladung in Luft gebildeten Verbindungen untersucht wird.

Wie Ph. A. Guye (Schweiz. Chem. Ztg., Bd. 2, p. 2) ausführt, richtet sich die Art der synthetischen Darstellung von Ammoniak — direkte Gewinnung von Ammoniak oder Reduktion von Stickoxyden zu Ammoniak — in erster Linie nach den zur Verfügung stehenden Wasserkräften. Mit F. Schneider untersuchte dieser Forscher die Bedingungen für die Reduktion von Stickoxyden mit Hilfe eines Nickelbeschleunigers (Helv.[1], Bd. 1, p. 33). Ähnliche Versuche mit einer größeren Anzahl verschiedener Metalle hatte einige Jahre früher u. a. auch Adhikary (Chem. News, Bd. 112, p. 163) unternommen und dabei gefunden, daß eine Mischung von NO und Wasserstoff im Verhältnis 1:3 die besten Ergebnisse liefert, und daß die Metalle in feinzerteiltem und frisch reduziertem Zustande angewendet werden müssen. Guye und Schneider betonen, daß mit der Bildung von Ammoniak eine solche von Stickstoff parallel geht, was natürlich einen Verlust an ge-

[1]) Helv. = Helvetia chimica acta, Basel, Bd. 1, 1918.

Digitized by Google

bundenem Stickstoff bedeutet. Der Nickelbeschleuniger wurde nach der Angabe von Sabatier bereitet. Er arbeitet für Ammoniak am besten zwischen 250 und 300 Grad. Unterhalb dieser Temperatur geht die Reaktion zu langsam, oberhalb 300 Grad erleidet der Beschleuniger eine Herabsetzung seiner Wirkungskraft, außerdem macht sich der Zerfall des Ammoniaks schon bemerkbar. Von den untersuchten Oxyden ist NO im Gemisch mit 10 Vol. Wasserstoff am leichtesten reduzierbar. Die Ausbeute steigt bis auf 77 %. Peroxyd liefert zwischen 25 und 30 % des theoretisch zu erwartenden Ammoniaks, während N_2O bloß zu 3 bis 7 % umgesetzt wird.

Vor einer Anzahl von Jahren fand zwischen Lunge und Raschig eine Auseinandersetzung statt über die Theorie des Bleikammerprozesses, wobei auch die Oxydation von Stickoxyd untersucht wurde; beiderseits bediente man sich der Analyse von Proben eines strömenden Stickoxyd-Sauerstoffgemisches durch Aufnahme in ein Absorptionsmittel. Lunge deutete seine Ergebnisse dahin, daß die Reaktion trimolekular sei und nach $2NO + O_2 = 2NO_2$ verlaufe, während Raschig annahm, daß sich mit großer Geschwindigkeit in einer ersten Stufe N_2O_3 bilde, das in der zweiten Stufe sehr viel langsamer zu NO_2 weiteroxydiert werde. Die Oxydation von NO hat in letzter Zeit durch die Verwertung des Luftstickstoffes erneutes Interesse gefunden und ist auch von verschiedener Seite wieder untersucht worden. Gabriel Klinger glaubt, an der Hand seiner Versuche die intermediäre Bildung von Stickstofftrioxyd beweisen zu können (ZS. f. angew. Ch., Bd. 27, p. 7). Er ließ in eine mit Sauerstoff gefüllte Pipette, die mit festem Kaliumhydroxyd beschickt war, soviel Stickoxyd eintreten, daß noch sechsmal mehr Sauerstoff vorhanden war, als zur Bildung von NO_2 benötigt wurde und bestimmte dann die auftretenden Druckunterschiede. Diese deuten auf die Reaktion $4NO + O_2 = 2N_2O_3$. Das Trioxyd wird unter Nitritbildung sofort von KOH absorbiert. Dies beweist nach Ansicht des Berichterstatters nur, daß in Gegenwart von KOH der Vorgang zu Trioxyd führt, aber nicht, daß die Oxydation von NO denselben Weg nimmt, wenn sich außer Stickoxyd und Sauerstoff kein anderer reagierender Stoff im System befindet.

Mit E. Fridöri hat Briner (Journ. chim. phys., Bd. 16, p. 279; Helv., Bd. 1, p. 181) die Oxydationsgeschwindigkeit des Stickoxydes untersucht unter den Bedingungen, die in der Oxydationskammer von Anlagen für die Bindung von Luftstickstoff maßgebend sind. Die Versuchsapparatur bestand aus einem System von Röhren, die sich in einem Thermostaten befanden und aus denen an verschiedenen Stellen Gasproben entnommen werden konnten, die durch fraktionierte Verflüssigung bei —80 und —193° in die höheren Oxyde und Stickoxyd zerlegt und bestimmt wurden. Da bei der Oxydation verschiedene Vorgänge nebeneinander hergehen, konnte die Reaktionsordnung nicht scharf erfaßt werden. Die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit entspricht einer Reaktion zweiter Ordnung. Die Hauptreaktion $2NO + O_2 = 2NO_2$ ist zwar als trimolekular anzunehmen; da jedoch das Gasgemisch nur 1—2 % NO enthält, kann in der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot [NO]^2 \cdot [O_2]$$

der letzte Faktor als konstant angenommen werden, weil sich die Konzen-

Digitized by Google

tration des Sauerstoffs nur unmerklich ändert; dadurch geht aber die Reaktion in eine solche zweiter Ordnung über.

Andere Verhältnisse finden sich, wenn die beiden Gase in annähernd der Gleichung entsprechenden Mengen bei geringen Drucken gemischt werden. In Anlehnung an die Kontroverse zwischen Lunge und Raschig hat Bodenstein diesbezügliche Messungen vorgenommen (ZS. f. Elekt.-Ch., Bd. 24, p. 183; ZS. f. angew. Ch., Bd. 31, p. 145). Er bringt bestimmte Mengen der Gase in ein evakuiertes Gefäß. Den Fortgang der Reaktion bestimmt er nicht durch Probenahmen, weil diese Methode stets Fehlerquellen in sich birgt, sondern durch Beobachtung der Druckabnahme. Der Vorgang verläuft streng trimolekular. Die Werte stimmen mit denen von Lunge gut überein, leidlich mit denen von Raschig, sobald der Umsatz mehr als 50% beträgt. Es fanden sich jedoch keine Anzeichen dafür, daß die Reaktion in mehreren Stufen erfolgt. Sowohl Bodenstein wie Briner fanden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur abnimmt. Es würde jedoch zu weit führen, die möglichen Erklärungen dieser Forscher und die von Trautz hier vorzubringen; zudem gehören sie in ein anderes Referiergebiet. Neuerdings rechnet Trautz die Werte von Bodenstein um (ZS. f. Elekt. Ch., Bd. 25, p. 3.) und benutzt sie als Beitrag zur Bestätigung seiner Theorie, daß in Gasreaktionen nur mono- und bimolekulare Vorgänge stattfinden und daß alle Gasreaktionen scheinbar höherer Ordnung durch Übereinanderlagerung von Reaktionen erster und zweiter Ordnung zustandekommen. Zum Beweis dieser Theorie hat Trautz ferner die Reaktionsgleichgewichte und -geschwindigkeiten der Systeme Stickoxyd/Chlor und Stickoxyd/Brom eingehend untersucht. Eine Besprechung dieser Arbeiten muß einem anderen Kapitel vorbehalten bleiben; da sie jedoch die Bildung- und Existenzbedingungen für Nitrosylchlorid und -bromid bringen, seien folgende Literaturstellen erwähnt: ZS. f. anorg. Ch., Bd. 88, p. 285; Bd. 93, p. 177 (mit Hinck); Bd. 97, p. 127 (mit Hinck); p. 241 (mit Lili Wachenheim); Bd. 102, p. 81; p. 149 (mit Dalal). Über die Vereinigung von Stickoxyd mit Chlor haben auch Coates und Finney (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 105, p. 2444) eine Untersuchung veröffentlicht, die mit den Ergebnissen von Trautz übereinstimmt.

Briner (C. r., Bd. 162, p. 387) berichtet über den Mechanismus der Reaktion zwischen Salz- und Salpetersäure. In einem zugeschmolzenen Gefäß, in dem sich 1 Teil konzentrierte Salpetersäure und 3 Teile konzentrierte Salzsäure befinden, kann man das Auftreten des Nitrosylchlorids als besondere flüssige Phase beobachten, das nach der umkehrbaren Reaktion

$$HNO_3 + 3\,HCl \rightleftarrows NOCl + Cl_2 + H_2O$$

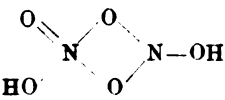
entstanden ist. Die Reaktion ist an und für sich endotherm; sie wird jedoch in Gang gebracht durch die beim Vermischen auftretende Lösungswärme der Salzsäure im Lösungswasser der Salpetersäure. Die Lösungswärme der HNO_3 ist klein und fällt nicht in Betracht. Die Umkehrung des Vorgangs gibt der Autor in zwei Stufen an:

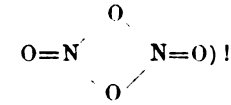
$$\begin{aligned} &\text{I.} \quad NOCl + H_2O \rightarrow HNO_2 + HCl \\ &\text{II.} \quad HNO_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + 2\,HCl \\ &\overline{NOCl + Cl_2 + H_2O \rightarrow NHO_3 + 3\,HCl.} \end{aligned}$$

Digitized by Google

Die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht $2NO \rightleftarrows N_2O_4$ einstellt, ist von Argo untersucht worden (Journ. of Phys. Ch., Bd. 18, p. 438). Er fand, daß die Einstellung des Gleichgewichtes mit sehr großer Geschwindigkeit vor sich geht, und zwar auch wenn die Gase feucht sind.

Egerton hat die Dampfdrucke des Stickstofftetroxyds bei tiefen Temperaturen bestimmt (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 105, p. 647) und Werte gefunden, die mit den berechneten und früher bestimmten übereinstimmen. Bei — 100° ist der Druck nur einige Tausendstel Millimeter, bei — 30° nur 39,24 mm. N_2O_4 ist in reinem Zustand weiß, schmilzt bei — 10,5° zu einer roten Flüssigkeit, die bei 22,5° siedet. Oddo (Gazz. chim. ital., Bd. 45, I, p. 423), der sich mit der Konstitution von Stickstoffverbindungen beschäftigte, gibt den Schmelzpunkt zu — 9,04°. Er hat auch eine Anzahl von Gefrierpunktsbestimmungen des N_2O_4 in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt. In einigen, wie Nitrobenzol, besitzt es die Molekulargröße N_2O_4; in Benzollösung polymerisiert sich Stickstofftetroxyd mit wachsender Konzentration, während in Essigsäure ein Zerfall in NO_2 stattfindet. Dieses verschiedene Verhalten ist einerseits bedingt durch die Lage des Gefrierpunktes des Lösungsmittels, anderseits auch durch seine Natur. Bei Anwesenheit von wenig Wasser konnte Oddo in der nitrobenzolischen Lösung die Existenz eines Stickstofftetroxydhydrates nachweisen, dem er die Formel



(N_2O_4 = )!

zuweist, und das einer Verbindung zwischen je einem Molekül Salpetersäure und salpetriger Säure gleichkommt. Demnach könnte also das Tetroxyd auch unzersetzt als Säureanhydrid reagieren, aber naturgemäß kommt dieser „acido nitrosico" keine große Stabilität zu. Es ist die Ansicht naheliegend, daß eine andere Formulierung als die von Oddo, z.B. als Anlagerungsverbindung im Sinne der Koordinationslehre, eine bessere Erklärung der Konstitution solcher Verbindungen liefert, zum mindesten aber eine weniger exponierte.

Über die Dissoziation des gasförmigen Stickstofftrioxydes liegt eine Untersuchung von Jones vor (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 105, p. 2310). Er bestimmt die Dichten von sehr trockenem Trioxyd und kommt zum Schluß, daß dieses hauptsächlich aus N_4O_6 besteht. Die Dissoziation ist bei 140° fast vollständig. Das Gas enthält dann N_2O_3, NO, NO_2, bei Anwesenheit von Feuchtigkeit auch N_2O_4. In flüssigem Zustand ist N_4O_6 blau, als Gas ist es nahezu farblos. Eine Grünfärbung der Flüssigkeit läßt stets auf die Anwesenheit von Feuchtigkeit und deshalb von N_2O_4 schließen.

Vor einigen Jahren hatte Raschig (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 84, p. 115) angenommen, daß beim Einleiten von Stickoxyd in flüssigen Sauerstoff oder beim Brennen eines Hochspannungsbogens in flüssiger Luft Stickstoffhexoxyd entsteht. E. Müller (l. c., Bd. 86, p. 230) trat dieser Ansicht entgegen und in einer letzten Veröffentlichung hebt er nochmals hervor, daß unter diesen Bedingungen Gemische von NO_2, N_2O_4, N_2O_3 und NO gebildet werden, keinesfalls aber Hexoxyd NO_3.

Dowell und Bray (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 39, p. 896, 905) besprechen die Reaktionen zwischen Chlor und Ammoniak. Stickstofftri-

Digitized by Google

chlorid stellten sie nach der Hentschelschen Methode aus Ammoniumchlorid, Chlorkalk und Salzsäure dar, in Gegenwart von Kohlenstofftetrachlorid. Eine Lösung des NCl_3 in CCl_4 ist im Dunkeln längere Zeit beständig; die langsame Zersetzung liefert Chlor, welches beschleunigend auf die Weiterzersetzung wirkt. Stickstofftrichlorid wird durch eine Anzahl von Stoffen zu Ammoniak reduziert. Ohne Nebenreaktionen verläuft die Reduktion nur mit Natriumsulfit, wobei glatt Ammoniak und Salzsäure entstehen. Mit NaOH, Hydrazin und Hydroxylamin entwickelt NCl_3 in CCl_4-Lösung Stickstoff. Gegenüber gewissen Kohlenwasserstoffen wirkt es chlorierend; Hydrochinon wird in die Hexachlorverbindung überführt.

c) Ammoniak. Die Bemerkung eingangs der Besprechung der Stickstoffverbindungen gilt ganz besonders auch für den Bericht über die Arbeiten, die der Untersuchung des Ammoniaks gewidmet sind. Von einer kleinen Auswahl solcher Abhandlungen verdienen die „Sieben Mitteilungen" an die Spitze gestellt zu werden, in denen Haber die verschiedenen Untersuchungen in der Zeitschrift für Elektrochemie veröffentlichte, die er mit seinen Mitarbeitern in den Jahren 1910 bis 1914 unternommen hatte. (Siehe auch seinen zusammenfassenden Vortrag ZS. f. angew. Ch., Bd. 27, p. 463.)

In der ersten Mitteilung (ZS. f. Elekt.-Ch., Bd. 20, p. 597) finden sich die allgemeine Übersicht des Stoffes und die Ergebnisse. Zur Hauptsache beschäftigte sich Haber mit dem Gleichgewicht der Ammoniakbildung aus den Elementen in Gegenwart eines Kontaktstoffes, mit der bei der Reaktion auftretenden Wärme und mit der spezifischen Wärme des Ammoniakgases. Tamaru und Ponnaz (Bd. 21, p. 89) ermittelten das Ammoniakgleichgewicht mit Hilfe von Osmium als Beschleuniger zwischen 560 und 950° und einem Druck von 30 Atm. und bestätigen damit die Messungen, die vor längerer Zeit Haber und Le Rossignol in einem engeren Temperaturgebiet ausgeführt hatten. In beiden Untersuchungen läßt sich das Gleichgewicht durch den Ausdruck

$$\log K_p = \frac{13200}{4.571 \cdot T} - 6.134$$

darstellen: die Größe K_p ist durch die Partialdrucke der drei beteiligten Gase nach der Formel

$$K_p = \frac{P_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2} \cdot p_{N_2}^{1/2}}$$

definiert.

Die folgende Mitteilung (bearbeitet von Maschke, l. c., p. 128) bringt eine Neubestimmung des Ammoniakgleichgewichtes bei gewöhnlichem Druck. Die Ergebnisse der bei 600, 700, 850, 1000 und 1100 Grad vorgenommenen Messungen lassen sich ebenfalls durch die obige Formel ausdrücken, wenn auch die Übereinstimmung bei den tieferen Temperaturen etwas weniger gut ist. Die Versuche wurden mit Eisenasbest oder Urancarbid ausgeführt und gaben Veranlassung, auf einige Störungen durch die Beschleuniger hinzuweisen, die schon von Haber und van Oordt und seither auch von anderen Forschern beobachtet worden waren.

Zur Kontrolle der Gleichgewichtsmessungen und zur Sicherstellung des ersten Gliedes der Reaktionsgleichung wurde die Bildungswärme

Digitized by Google

des Ammoniaks bei Temperaturen bestimmt, bei denen die Lage des Gleichgewichts genau bekannt war. (Tamaru, l. c., p. 191.) Strömendes Ammoniakgas wurde zu diesem Zweck auf eine geeignete, genau bestimmte Temperatur gebracht und in einem wärmegeschützten Gefäß mit Kontaktsubstanz derselben Temperatur gemäß dem Gleichgewicht $2NH_3 \rightleftarrows 3H_2 + N_2$ in die Bestandteile zerlegt. Durch Messen der Zufuhr an elektrischer Energie zum Zersetzen der in der gleichen Zeit gebildeten Mengen Stickstoff und Wasserstoff konnte die Bildungswärme bestimmt werden. Es wurden folgende Werte erhalten, deren Genauigkeit mit sinkender Temperatur etwas geringer zu bewerten ist:

Temperatur	Bildungswärme
659°	13150 g-cal
554°	12900 „
503°	12700 „
466°	12670 „

Die Bildungswärme bei gewöhnlicher Temperatur wurde von den Mitarbeitern Tamaru und Ocholm gemessen (l.c., p. 206) und für 1 Mol. Ammoniak innerhalb der Grenzen 10950 bis 11000 cal liegend gefunden. Diese Zahlen für die Bildungswärme stimmen auf die Formel

$$\text{Bildungswärme} = 10950 + 4{,}85\ t - 0{,}00093\ t^2 - 1{,}7 \cdot 10^{-6}\ t^3 \text{ g-cal}$$

Schließlich hat sich Haber mit Tamaru mit der spezifischen Wärme des Ammoniakgases bei höherer Temperatur befaßt (l. c., p. 228). Für tiefere Temperaturen war sie durch die Arbeiten anderer Forscher genügend bekannt, während die Bestimmung bei höheren Temperaturen infolge der Zersetzlichkeit des Ammoniaks gewisse Schwierigkeiten bietet. Nach verschiedenen Verfahren wurde c_p für 422° zu 11,0 bestimmt; für 309 und 523° wurden die Werte 10,3 bzw. 11,8 erhalten. Durch Vereinigung mit bekannten Werten in der Nähe der Zimmertemperatur stellt Haber den Ausdruck auf: Wahre spez. Wärme pro Mol. bei konst. Druck $= 8{,}62 + 0{,}0035t + 5{,}1 \cdot 10^{-6}\ t^2$.

Auf Grund der vorliegenden Beobachtungen wurde die folgende Tabelle für die Gleichgewichtsgehalte an Ammoniak berechnet:

t	% Ammoniak im Gleichgewicht bei			
	1 Atm.	30 Atm.	100 Atm	200 Atm.
200°	15,3	67,6	80,6	85,8
300°	2,18	31,8	52,1	62,8
400°	0,44	10.7	25,1	36,3
500°	0,129	3,62	10,4	17,6
600°	0,049	1.43	4,47	8,25
700°	0,0223	0.66	2,14	4,11
800°	0,0117	0,35	1.15	2,24
900°	0,0069	0,21	0.68	1,34
1000°	0,0044	0.13	0,44	0,87

Die siebente Mitteilung (Greenwood, l. c., p. 241) befaßt sich mit dem Urancarbid als Kontaktsubstanz. Durch den Stickstoff des Gasgemisches

Digitized by Google

wird das Carbid in das Nitrid übergeführt und zugleich eine Steigerung der Kontaktwirkung bewirkt. Es ist beachtenswert, daß auch dem Urannitrid eine größere Beständigkeit zukommt als dem Carbid, gleich wie es Fichter und Brunner für die entsprechenden Verbindungen des Berylliums und des Aluminiums gefunden haben. Die Wirksamkeit des Urankontaktes wird durch Druck erhöht; über die Wirkungsweise ist jedoch ein abschließendes Bild noch nicht möglich. — In diesem Zusammenhang muß auch auf die zahlreichen, Patente verwiesen werden, die sich auf Kontaktsubstanzen für die Erzeugung von Stickstoffverbindungen und auf die zugehörige Apparatur beziehen.

Aus der oben wiedergegebenen thermodynamischen Gleichung von Haber extrapoliert Maxted (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 113, p. 168, 386, und Journ. Chem. Soc. Ind., Bd. 37, T, p. 105, 232), daß das Gleichgewicht $3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3$, das bei 1000° bis auf einen sehr geringen Bruchteil auf der Komponentenseite liegt, bei Temperaturen von einigen Tausend Grad wieder auf die Ammoniakseite verschoben wird. Seine diesbezüglichen Versuche scheinen diesen Schluß zu bestätigen. Er verbrannte ein Gemisch von Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff in einem Quarzrohr, wobei eine Temperatur von 2580° gemessen wurde. Nach dem Abschrecken des Reaktionsgemisches durch sofortiges Einleiten in kaltes Wasser wurde ein Anfall von Ammoniak von 1,23 Volumenprozent ermittelt. Ferner leitete Maxted ein Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch durch eine Funkenstrecke, die sich in einem Kapillarrohr befand und konnte mit 1,7% ebenfalls eine Ausbeute erzielen, die höher war als sie nach den Untersuchungen von Haber zu erwarten gewesen wäre. Briner (Helv., Bd. 2, p. 162) bemerkt zu dieser Arbeit, daß die Extrapolation der Haberschen Gleichung auf unzulässigen Voraussetzungen beruht und daß die Ammoniakbildung bei hohen Temperaturen ein ganz anderer Vorgang sei als der von Haber untersuchte. Die Folgerungen von Maxted führen dazu, bei Sonnentemperatur eine große Anzahl von Verbindungen annehmen zu müssen, von denen die Spektralanalyse keine Kunde gibt.

Schon einige Jahre vor Maxted veröffentlichte Briner in seinen Abhandlungen über den Mechanismus der chemischen Reaktionen bei elektrischen Entladungen (Journ. chim. phys., Bd. 12, p. 526; Bd. 13, p. 18) seine Versuche mit Kahn über die Bildung von Ammoniak bei elektrischen Entladungen (l. c., Bd. 12, p. 524). Er benutzte Entladungen in Form von Funken, Bogen und stillen Entladungen unter weitgehender Veränderung der Versuchsbedingungen. Mit stillen Entladungen erhielt er keine brauchbaren Ergebnisse. Die Wirkung der Entladung erklärt er nicht nur durch die thermische allein, sondern er nimmt auch Mitwirkung elektronischer und photochemischer Erscheinungen an. Die relative Ausbeute ist am größten bei einem Druck von 100 mm. Dabei wirkt nicht das theoretische Gasgemisch am günstigsten, sondern das Gemisch $5N_2 + 1H_2$. Bei den in Betracht kommenden Temperaturen muß ein Teil der Gasmoleküle in Atome gespalten sein, wie aus den Arbeiten von Langmuir und von Strutt und seinen Mitarbeitern geschlossen werden darf. Die Ammoniaksynthese bei hohen Temperaturen ist dann im wesentlichen eine Vereinigung von Stickstoff- und Wasserstoffatomen und durch die Annahme erklärlich, daß die Dissoziation nicht in dem Maße rückgängig gemacht wird, wie dem sehr

Digitized by Google

kurzen, aber großen Temperaturgefälle entspricht, so daß bei Temperaturen, die der Ammoniakbildung aus den Atomen günstig sind, eine solche stattfinden kann. Da der Dissoziationsgrad der beiden Gase nicht derselbe ist, ist auch erklärt, daß nicht das Gemisch 3:1 die beste Ausbeute ergibt, vielmehr ein solches, in dem die freien Atome in diesem Verhältnis vorhanden sind. Gleichzeitig geht aus den Versuchen hervor, daß dem Stickstoffmolekül die größere Beständigkeit zukommt, als dem Wasserstoffmolekül. Dies stimmt wieder mit den Ergebnissen anderer Forscher überein: Langmuir konnte die rein thermische Dissoziation des Wasserstoffs nachweisen, während das für den Stickstoff, wie Koenig bemerkt, noch nicht gelungen ist. Le Blanc hatte früher gefunden, daß bei der an und für sich geringen Bildung von Ammoniak aus den Elementen durch stille elektrische Entladungen das Massenwirkungsgesetz nicht gilt. Er glaubte, dieses Verhalten auf die fortwährende Veränderung der elektrischen Bedingungen zurückführen zu müssen, bedingt durch die Inkonstanz des Gasgemisches. Er versuchte nun, das Gasgemisch durch starke Verdünnung mit einem Edelgas konstant zu erhalten; allein auch dadurch gelang es nicht, die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes herbeizuführen. Im Sinne der eben besprochenen Anschauungen von Briner ließe sich vielleicht eine Erklärung der Erscheinung geben; als aktive Massen der Ausgangsstoffe wären dann nicht die Konzentrationen der Stickstoff- und Wasserstoffmoleküle in Rechnung zu setzen, sondern die Konzentrationen der betreffenden Atome. Eine experimentelle Nachprüfung würde allerdings eine bessere Kenntnis des Dissoziationsgrades der Stickstoffmoleküle voraussetzen. Im übrigen erweist sich nach Le Blanc (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl., Bd. 66, p. 38) die Ammoniakbildung sehr abhängig von den Apparatdimensionen, insbesondere der Wandstärke und von der Stromdichte.

Versuche von Zenghelis (C. r., Bd. 162, p. 914) bezweckten eine Ammoniaksynthese bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur durch Vereinigung atomarer Gase im Entstehungszustand oder durch Occlusion. Auf beiden Wegen ließ sich eine geringe Menge Ammoniak nachweisen, so durch Einleiten von Stickstoff und Wasserstoff in eine kolloidale wässerige Lösung von Silber oder Palladium und durch Einleiten eines der Gase in eine Lösung, in der das andere Gas entwickelt wird, etwa durch Einleiten von Stickstoff in eine mit Zink versetzte verdünnte Schwefelsäure. Auf dem gleichen Prinzip beruht ein neues Ammoniakverfahren von Hampel und Steinau (Chem.-Ztg., Bd. 42, p. 594). Den Wasserstoff im Entstehungszustand gewinnen sie durch Überleiten einer Ammoniumchloridlösung über Eisenspäne bei erhöhter Temperatur, wobei Ferrochlorid entsteht. Bei Gegenwart von Stickstoff unter Druck bildet sich sodann Ammoniak. Für die einzelnen Phasen der Reaktion

$$3\,Fe + 6\,NH_4Cl + N_2 = 3\,FeCl_2 + 8\,NH_3$$

(Hampel, l. c., Bd. 43, p. 11) ist man auf noch unbelegte Annahmen angewiesen. (Vgl. die Notiz von Fischler, l. c., p. 11.)

Die Geschwindigkeit der Umsetzung zu Ammoniak und Carbonat beim Kochen einer wässerigen Lösung von Kalkstickstoff ist von Grahmann verfolgt worden (ZS. f. Elekt. Ch., Bd. 24, p. 385). Eine einprozentige Lösung von Kalkstickstoff mit 18,21 % Gesamtstickstoff ist erst nach 72 Stunden zu 98 % in Ammoniak überführt. Durch Zusatz von Alkali oder Alkalicarbonat und je nach dessen Menge wird ein Teil oder alles Calcium durch

Digitized by Google

Natrium oder Kalium ersetzt; zugleich wird die Umsetzungsgeschwindigkeit erheblich gesteigert, mit zunehmendem überschüssigen Alkali bis zu einem Maximum, das für die hohen Alkalikonzentrationen ziemlich konstant bleibt. Die Wirkung von Kalium- und Natriumhydroxyd bzw. -carbonat ist quantitativ nicht dieselbe Die Kaliumverbindungen müssen in größerer Menge zugesetzt werden, um die gleiche Wirkung zu erzielen wie mit den entsprechenden Natriumverbindungen. Da der Dissoziationsgrad der beiden Hydroxyde fast gleich ist, kann die beschleunigende Wirkung nicht nur auf der Anwesenheit von Hydroxylionen beruhen und es muß deshalb dem Kation bzw. dem nichtdissoziierten Anteil auch ein Einfluß zugeschrieben werden.

Endlich ist eine Abhandlung von Matignon (Chem.-Ztg., Bd. 38, p. 894, 909) zu erwähnen, in welcher die Herstellung von Aluminiumnitrid für das Ammoniakverfahren von Serpeck besprochen wird.

Nächst der Synthese kommt der Oxydation von Ammoniak eine große Bedeutung zu. Hammick (Chem. News, Bd. 114, p. 285) gibt an, daß sich ein Gemisch von Ammoniak und Sauerstoff in einem gewöhnlichen Lötrohrbrenner entzünden läßt und dann bei wenig Sauerstoff mit pfirsichroter Flamme brennt. Beim Abbrennen über Eis oder Wasser lassen sich als Verbrennungsprodukte Nitrit oder Nitrat nachweisen. Vor einigen Jahren hatte F. C. G. Müller gefunden, daß bei der Verbrennung von Ammoniak mit einer ungenügenden Menge Sauerstoff nicht nur Stickstoff, sondern auch Wasserstoff entsteht. Raschig (ZS. f. phys.-chem. Unterricht, Bd. 31, p. 138) weist darauf hin, daß die Bildung von Wasserstoff ein sekundärer Vorgang sei, der auf das Auftreten und den Zerfall von Zwischenverbindungen zurückgeführt werden müsse. Er bespricht das Auftreten von Diimid, $2NH_3 + O_2 = N_2H_2 + 2H_2O$ und von Hydrazin, $4NH_3 + O_2 = 2N_2H_4 + 2H_2O$, die in der Folge in die Elemente zerfallen würden, und er nimmt an, daß beide Vorgänge nebeneinander verlaufen. Die Bildung von Hydrazin konnte direkt nachgewiesen werden.

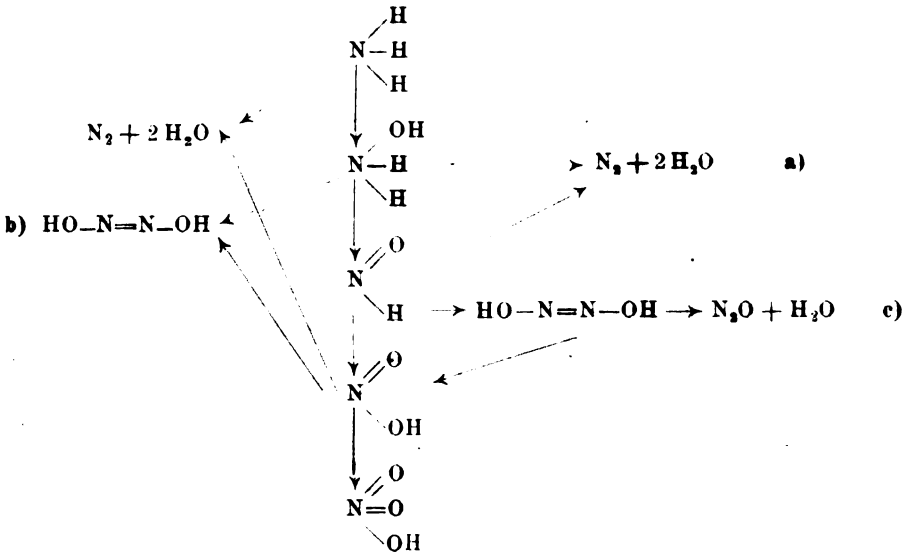
Wenger und Urfer haben den bekannten Versuch der Oxydation von Ammoniak durch Überleiten mit Sauerstoff über Platin- oder Rhodiumasbest messend verfolgt (Ann. Chim. analyt. et appl., Bd. 23, p. 97). Mit Platinasbest und einem Mischungsverhältnis von 1:2 Vol. werden bei 357° 54,5% des Ammoniaks oxydiert: die größte Ausbeute mit 97,6—97,7% wird zwischen 530 und 560° erhalten. Bei Anwendung von Rhodiumasbest muß das Gasgemisch durch Sauerstoff verdünnt werden ($4O_2$ auf $1NH_3$), da sonst die Vereinigung oberhalb 450° explosionsartig verläuft. In inhaltlich ähnlichem Sinne berichtet Andersen (ZS. f. Elekt.-Ch., Bd. 22, p. 441) über die Abhängigkeit der Ausbeute von der Strömungsgeschwindigkeit der Gase und von der Temperatur der Kontaktsubstanz auf Grund thermodynamischer Betrachtungen.

Taylor und Capps veröffentlichen eine Untersuchung über die reaktionshemmende Wirkung des Acetylens bei der Oxydation von Ammoniak zu Salpetersäure am Platinkontakt (Journ. of Ind. and Engin. Ch., Bd. 10, p. 456). Ein Gehalt von 0,1% Acetylen, wie er im Kokereiammoniak vorkommt, vermindert den Ertrag um 30%, so daß nur noch 65% des Ammoniaks ausgenutzt werden. Das Ammoniak läßt sich durch Lösen in Wasser leicht vom Acetylen befreien.

Die elektrochemische Oxydation des Ammoniaks ist von Oesterheld studiert worden (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 86, p. 105). Bei der Elektrolyse

Digitized by Google

von Ammoniaklösungen in Ammoncarbonat verschiedener Konzentrationen konnte er neben den schon früher vermerkten Anodenprodukten auch das Auftreten von Stickoxydul sicherstellen. Die Oxydation verläuft über die Bildung von Hydroxylamin, Nitroxyl bzw. Hyponitrose zu Nitrit und Nitrat. Aus den Potentialmessungen zeigte sich, daß der erste Angriff auf die Ammoniakmolekel von allen Anodenvorgängen das höchste Potential verlangt; die Weiteroxydation geschieht dann ziemlich leicht. Es ist deshalb nicht möglich, die Reaktion bei den tieferen Stufen aufzuhalten. Bei geeigneter Wahl der Bedingungen kann selbst die Bildung von Nitrit unterdrückt werden. Die Zwischenprodukte können jedoch untereinander Verbindungen eingehen und sekundäre Produkte bilden, deren Art abhängig ist von Anodenmaterial, Ammoniakkonzentration, Temperatur und Stromdichte. Das folgende Schema enthält die Durchgangsprodukte untereinander und gibt ein Bild der Sekundärvorgänge:



Reaktion a kommt bei der Oxydation von Ammoniak kaum in Betracht, kann aber zur Hauptreaktion werden, wenn man von Hydroxylamin ausgeht. b tritt in alkalischer Lösung nur in geringem Umfange ein. Durch Polymerisation des Nitroxyls entsteht Hyponitrose, welche leicht in N_2O und Wasser zerfällt. (Reaktion c.)

Scagljarini (Gazz. chim. ital., Bd. 44, 1, p. 543) hat im Anschluß an ältere Versuche von Traube und Biltz Ammoniak in alkalischer Lösung in Gegenwart von Silbersalzen anodisch oxydiert. Die Reaktionsprodukte sind Nitrit und Nitrat, und der Forscher hat besonders die Bedingungen für eine maximale Nitritausbeute untersucht. Er konnte feststellen, daß diese geringer wird mit steigender Ammoniakkonzentration, und zunimmt mit dem Alkaligehalt der Lösung; die Menge des Beschleunigers ist von untergeordnetem Einfluß, insofern sie 1,5 g für den Anodenraum der benutzten Zelle übersteigt. Steigende Temperatur begünstigt unterhalb 52° die Ausbeute; oberhalb dieser Badtemperatur sinkt der Ertrag an Nitrit wieder rasch ab.

Digitized by Google

Von den Untersuchungen, die sich mit den Eigenschaften des Ammoniaks befassen, sollen nur die folgenden erwähnt werden. Berthoud (Helv., Bd. 1, p. 84; Journ. chim. phys., Bd. 16, p. 429) folgert aus seiner Bestimmung der kritischen Dichte des Ammoniaks (die den Wert dc = 0,2364 ergab) und aus der Oberflächenspannung, daß flüssiges Ammoniak bis zum kritischen Punkt assoziiert ist. Mit den Reaktionen von kohlenstoffhaltigen Stoffen mit flüssigem Ammoniak beschäftigten sich Stähler (Ber., Bd. 47, p. 909) und Franklin (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 37, p. 2279). Endlich verfolgte Wourtzel (C. r., Bd. 158, p. 571) die Zersetzung von Ammoniakgas unter dem Einfluß radioaktiver Strahlung, wobei es glatt in die Elemente gespalten wird. Aus dem Verhältnis von zersetztem Ammoniak zu der ausgestrahlten Energie ergibt sich, daß bis zu einem Grenzwert mit steigendem Druck wachsende Mengen von Ammoniak durch die gleiche Energiemenge zersetzt werden.

d) Hydrazin, Azoimid, Hydroxylamin. Die Bemühungen, Natrium- oder Kaliumamid in Hydrazin überzuführen, sind bis jetzt erfolglos geblieben, auch die von L. Wöhler daraufhin angestellten Versuche (ZS. f. Elekt.-Ch., Bd. 24, p. 261), die auf der Schmelzelektrolyse der Alkaliamide beruhen. Das Amidion wird als Ammoniak und Wasserstoff entladen; von einer Vereinigung zu N_2H_4 konnte nichts bemerkt werden. Die Schmelzpunkte der Amide wurden erheblich höher gefunden als die Literatur sie bis jetzt angab: für $NaNH_2$ bei 210° statt bei 149—155°, für KNH_2 bei 338° statt bei 270—272°. Von Bedeutung ist der Nachweis, daß bei der Schmelzelektrolyse des Natriumamids das Amidion NH_2' wirklich existiert.

Die von Turrentine und Olin angegebene Bildungsweise für Hydrazin durch Elektrolyse von Ammoniak und Natriumchlorid in Gegenwart von Leim bei kleiner Stromdichte und unter Kühlung ist eine Umbildung des bekannten Verfahrens von Raschig (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 37, p. 1114).

Schlenck und Weichselfelder (Ber., Bd. 48, p. 669) haben die ersten exakten Beobachtungen über die Einwirkung von Natrium auf reines Hydrazin gemacht. In absolut wasserfreiem Hydrazin löst sich Natrium zu einer gelblichen Flüssigkeit, wobei viel Ammoniak, aber wenig Wasserstoff gebildet wird. Nach sorgfältigem Abdestillieren des Hydrazins hinterbleibt blättrig-kristallinisches, glänzendes Mononatriumhydrazid. Dieses ist gegen Luftsauerstoff, Wasser und Alkohol äußerst empfindlich und explodiert mit großer Heftigkeit. Es läßt sich in Hydrazinhydrat und Natriumhydroxyd ohne Explosion zersetzen durch Übergießen des Salzes mit viel Benzol und langsames Zufügen einer Benzol-Alkohol-Lösung. Sobald der Bodenkörper verschwunden ist, kann die Zersetzung durch Zugeben von Wasser bewirkt werden. Alle Operationen müssen jedoch in einer trockenen sauerstofffreien Stickstoffatmosphäre ausgeführt werden. Ungefähr gleichzeitig hat Welsh (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 37, p. 497) Natriumhydrazid dargestellt durch Einwirkung von Natriumamid auf überschüssiges, wasserfreies Hydrazin in einer Wasserstoffatmosphäre. Das Auftreten von Stickstoff und Wasserstoff und einer größeren Menge Ammoniak als der Gleichung

$$NaNH_2 + N_2H_4 = NaHN—NH_2 + NH_3$$

entspricht, läßt auf Nebenreaktionen schließen. Wird Natrium im Ammoniakstrom in N_2H_4 gelöst, so tritt vorübergehend wahrscheinlich Natriumhydrazid

Digitized by Google

auf, welches aber durch Ammoniak möglicherweise in Natriumamid und Hydrazin zersetzt wird. Eine Analyse der Reaktionsprodukte ist wegen der Explosionsgefahr nicht möglich gewesen. Bei der Elektrolyse von Natriumhydrazid unter besonderen Vorsichtsmaßregeln tritt Stickstoff auf. Der Verf. glaubt, daß nacheinander die Ionen N_2H_3', N_2H_2'', N_2H''' und N_2'''' entstehen, von denen das letzte als Stickstoff entladen wird.

Mit Broderson hat Welsh (l. c., p. 816, 825) festgestellt, daß wasserfreies Hydrazin außer den Alkalimetallen noch viele andere Stoffe löst. Teilweise ist dies auf die Bildung von Additionsverbindungen zurückzuführen, anderenteils geht das Hydrazin Reaktionen ein.

Wie Sommer hervorhebt, ist die Tendenz zur Addition von Wasserstoffionen geringer beim Hydrazin als beim Ammoniak. Die Neigung zur Ionisation der zweiten Aminogruppe des Hydrazins, also die Bildung des Ions $[(H_2N{-}{-}NH_2)H_2]^{\cdot\cdot}$, ist schon so gering, daß sie in wässeriger Lösung kaum wahrnehmbar ist. Die einwertigen Hydraziniumsalze sind infolgedessen die normalen und den vergleichbaren Ammoniumsalzen analog, was sich sehr deutlich besonders bei den komplizierten Doppelsalzen zeigt. Eine Ausnahme machen die Sulfate, von denen bisher hauptsächlich das beständigere, schwerer lösliche zweiwertige Salz $[(N_2H_4)H_2]SO_4$ untersucht worden ist und das sich mit Ammonsalzen nicht ohne weiteres vergleichen läßt. Sommer und Weise (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 94, p. 51) haben das Monosulfat $[(N_2H_4)H]_2SO_4$ eingehend untersucht. Unterhalb 47,3° kristallisiert es mit einem Molekül Kristallwasser; das wasserfreie Salz schmilzt bei 118,9°. Es ist befähigt, eine große Anzahl von Doppelsalzen zu bilden, die mit Ammonsalzen vergleichbar sind.

Ferner finden sich in der Abhandlung u. a. auch zwei Doppelsalze des zweiwertigen Hydraziniums beschrieben: Ammoniumhydraziniumsulfat, $N_2H_6SO_4(NH_4)_2SO_4$ und $N_2H_6SO_4 \cdot H_2SO_4$, das beim Erkalten einer Lösung von Hydraziniumsulfat auskristallisiert und als ein saures Hydraziniumsulfat zu betrachten ist.

Ausgehend von der Tatsache, daß Ammonnitrat in einem Temperaturintervall von 150° in fünf enantiotropen Formen auftritt, hat Sommer versucht, Polymorphieerscheinungen auch beim Hydrazinmononitrat aufzufinden, um damit die Ähnlichkeit der beiden Verbindungsklassen besonders sinnfällig darzutun (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 86, p. 71). Die Versuche haben ergeben, daß von + 10° aufwärts bis zum Schmelzpunkt bei 70,71° enantiotrope Formen des Hydrazinmononitrates nicht existieren. Wohl aber hat die Existenz einer wenig beständigen monotropen Form nachgewiesen werden können. Bei vorsichtigem Abkühlen einer Schmelze die einige Zeit auf 100° gehalten worden ist, krystallisiert die metastabile Form bei 62,09°. Damit bietet das Hydrazinmononitrat ein schönes Beispiel für Monotropie bei einem einfachen anorganischen Salz, und zusammen mit Ammonnitrat mit dem Schmelzpunkt 166°, zugleich ein solches für die Abhängigkeit der Enantiotropie- und Monotropieerscheinungen von der Lage des Schmelzpunktes.

Turrentine beschreibt Darstellung und Eigenschaften von Hydrazindiperchlorat (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 37, p. 1122). Das wasserfreie Salz explodiert durch Schlag. Es beginnt bei 95° zu schmelzen.

Die Zersetzung der Hydrazinsalze durch Wärme verläuft nicht einheitlich und ist oft von Nebenvorgängen begleitet, deren Natur die Reak-

Digitized by Google

tionsfolge verschleiert und unübersichtlich macht, und die auch verursacht haben, daß eine ganze Anzahl von Forschern, die über dieses Gebiet arbeiten, zu sehr abweichenden Anschauungen und Theorien gelangt sind. Turrentine (l. c., p. 1105) versuchte, die Bedingungen zu bestimmen, bei denen die Wärmezersetzung von Hydrazinsalzen zu Stickstoffwasserstoffsäure führt. Hydrazinchlorat reagiert nur in schwefelsaurer Lösung in dieser Weise, während Dichlorat auch in Abwesenheit von Schwefelsäure N_3H liefert. Mono- und Diperchlorat reagieren nur in trockenem Zustand unter Oxydation zu Azoimid. Mit Olin (l. c., p. 1114) veröffentlicht derselbe Autor über die elektrochemische Oxydation von Hydrazinsulfat, bei welcher mit großer anodischer Stromdichte Stickstoffwasserstoffsäure erhalten wird.

Seit einer Reihe von Jahren hat A. W. Browne mit verschiedenen Mitarbeitern das Verhalten von Hydrazin in wässeriger Lösung gegen eine Anzahl von Oxydationsmitteln untersucht. Er teilt die Oxydationsmittel, welche bei Gegenwart von Schwefelsäure bei Siedetemperatur Hydrazin oxydieren, in drei Gruppen, je nach dem Verhältnis und den gebildeten Mengen Stickstoffwasserstoffsäure und Ammoniak; dabei sind stickstoffhaltige Oxydationsmittel, wie salpetrige Säure, nicht berücksichtigt worden. Die Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure erklärt er durch Zwischenprodukte wie „Buzylen", $HN{=}N{-}NH \cdot NH_2$ oder „Aminotriimid", $NH_2 \cdot N\langle{}^{NH}_{NH}$.

Demgegenüber betont Sommer, daß durch stickstofffreie Oxydationsmittel ein Teil des Hydrazins über Ammoniak zu salpetriger Säure oxydiert werde, welche dann mit unverändertem Hydrazin Stickstoffwasserstoffsäure bilde; er faßt diese Ansicht durch den Satz zusammen: „Das Auftreten von Stickstoffwasserstoffsäure bei der Oxydation von Hydrazin nach Browne und seinen Mitarbeitern ist ein scharfes Reagens, ob sich während der Reaktion vorübergehend salpetrige Säure gebildet hat." Zu dieser Auffassung ist Sommer durch die Untersuchung des Hydrazinnitrites geführt worden. Bei dessen Zersetzung sind zwei Vorgänge auseinander zu halten: das nichtdissoziierte Salz zerfällt nach $N_2H_5NO_2 = NH_3 + N_2O + H_2O$ in Ammoniak, Stickoxydul und Wasser, entsprechend dem Zerfall von Ammonnitrit; das Ion N_2H_5' liefert mit salpetriger Säure Azoimid nach $N_2H_5' + HNO_2 = H' + N_3H + 2H_2O$ (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 86, p. 71).

Browne und Overman (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 185; ZS. f. anorg. Ch., Bd. 94, p. 217) glauben, auf Grund neuer Versuche die Ansichten Sommers als unzutreffend zurückweisen zu dürfen. Sie stützen sich dabei insbesonders auf die Tatsache, daß Ammonsulfat in schwefelsaurer Lösung mit Oxydationsmitteln merkliche Mengen von Salpetersäure oder salpetriger Säure nicht liefert, und daß durch Zusatz von Ammonsulfat zu einem Gemisch von Hydrazinsulfat, Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd die Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure nicht erhöht wird. Sommer (l. c., Bd. 96, p. 75) bemerkt dazu, sicherlich mit Recht, daß die Folgerungen, die Browne und Overman aus ihren Versuchen ziehen, zu weit gehen. Sie haben mit großen Verdünnungen gearbeitet und ihr Resultat sagt nicht mehr, als daß bei diesen Bedingungen Ammonsulfat nicht oxydiert wird. Ob eine direkte Oxydation von Hydrazin zu salpetriger Säure möglich ist, haben sie gar nicht untersucht.

Digitized by Google

Gegen die Arbeit von Browne und Overman wendet sich auch Angeli (Atti R. Accad. dei Linc. [5], Bd. 27, p. 389). Seine früher gegebene Oxydationsfolge Hydrazin → Diimid → Tetrazon → Azoimid und Ammoniak

$$\begin{matrix} H_2N{-}NH_2 \\ + \\ H_2N{-}NH_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} HN{=}NH \\ + \\ HN{=}NH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} N{-}NH_2 \\ \| \\ N{-}NH_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>\!NH + NH_3$$

stützt er durch neue Analogieschlüsse mit Verbindungen der Kohlenstoffchemie.

Aber auch dieser Erklärungsversuch ist nach Ansicht des Ref. dem von Sommer unterlegen, weil er gleich wie der von Browne durch vorübergehende Anwesenheit von Verbindungen begründet wird, deren Existenz sehr hypothetisch ist.

Mit Pincas hat Sommer (Ber., Bd. 49, p. 259; Nachtrag p. 1147) den Reaktionsmechanismus der Raschigschen Azoimidsynthese aus Hydrazin und salpetriger Säure eingehend untersucht. Während die früheren Arbeiten sich auf die Vorgänge in neutraler Lösung beschränkten, finden sich in dieser Abhandlung auch die in saurer Lösung beschrieben, welche scharf auseinander gehalten werden müssen. Der thermische Zerfall nach $N_2H_5NO_2 = NH_3 + N_2O + H_2O$ findet nur in neutraler Lösung statt und wird durch freie salpetrige Säure sehr stark beschleunigt. Mit zunehmender H-Ionenkonzentration nimmt die Zersetzung in NH_3, N_2O und Wasser ab, und zwar bei starken Säuren derart, daß der Umsatz nur noch wenige Prozente beträgt. Dafür tritt die andere Reaktion $N_2H_5^{\cdot} + HNO_2 = H^{\cdot} + N_3H + 2H_2O$, also die Azoimidbildung entsprechend in Erscheinung. Es ist jedoch auffallend, daß der Vorgang nicht nach diesen Mengenverhältnissen verläuft, sondern daß in stark sauren Lösungen nach Beendigung der Reaktion noch ein Überschuß von Hydrazin vorhanden, während salpetrige Säure nicht mehr nachweisbar ist. Der Grund dieses Verhaltens liegt in einer Reaktion zwischen Azoimid und salpetriger Säure, für die Thiele die Gleichung $N_3H + HNO_2 = N_2 + N_2O + H_2O$ gegeben hatte. Der Umsatz nach dieser Gleichung verläuft nach den Messungen von Sommer mit größerer Geschwindigkeit als der nach den anderen Gleichungen. Obschon die Reaktion zwischen Hydrazin und salpetriger Säure in saurer Lösung fast quantitativ zu Azoimid führt, ist dessen Ausbeute infolge der Sekundärreaktion eine sehr geringe. Durch günstige Wahl der Versuchsbedingungen ist es aber den Forschern gelungen, die Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure bis auf 76,3 % der erwarteten zu steigern, also die dritte Reaktion in starkem Maße zu unterdrücken.

Das Verfahren von Staudinger (D.R.P. Nr. 273667) zur Darstellung von stickstoffwasserstoffsauren Salzen geht ebenfalls von Hydrazin aus, das durch Nitrosamine von sekundären Aminen, z. B. Diphenylnitrosamin in alkalisch-alkoholischer Lösung oxydiert wird:

$$(C_6H_5)_2NNO + H_2NNH_2 + NaOH = (C_6H_5)_2NH + N_3Na + 2H_2O.$$

Die Stickstoffwasserstoffsäure, für die in neuerer Zeit Thiele und Angeli an Stelle der Curtiusschen Ringformel eine kettenförmige Struktur diskutiert haben, ist in ihren Eigenschaften nach zwei Gesichtspunkten zu betrachten; einmal als Säure, $N_3H = H^{\cdot} + N_3'$, die in ihrer Stärke der Salz-

Digitized by Google

säure nahesteht, dann als Imid des Stickstoffs, $N_2:NH$, Azoimid. Über den Imidcharakter veröffentlicht Sommer (Ber., Bd. 48, p. 1844) eine Untersuchung. Schon die vorhin besprochene Einwirkung von salpetriger Säure auf N_3H kann als Imidreaktion aufgefaßt werden: $N_2:N\boxed{H + HO}\cdot NO = N_2:N\cdot NO + H_2O$. Das Nitrosazid zerfällt sehr leicht, sehr wahrscheinlich in N_2 und N_2O. Ferner gibt Azoimid Reaktionen, die es mit anderen sekundären Aminen in eine enge Parallele setzt. Sommer gelang die Synthese der Salze der Azido-dithiokohlensäure durch Eintragen von Schwefelkohlenstoff in eine wässerige Lösung eines Salzes des Azoimids, eine Reaktion, die für sekundäre Amine typisch ist, z. B.

$$2(C_2H_5)_2NH + CS_2 = \begin{matrix} N(C_2H_5)_2 \\ C=S \\ SH\cdot NH(C_2H_5)_2 \end{matrix} \quad \text{entsprechend} \quad N_2:NMe + CS_2 = \begin{matrix} N:N_2 \\ C=S \\ S\cdot Me \end{matrix}.$$

Das wasserfreie Natriumsalz ist gegen Schlag empfindlich, ebenso das Kaliumsalz. Die Schwermetallsalze sind äußerst explosiv.

Olivieri-Mandalà (Gazz. chim. ital., Bd. 46, II, p. 137) hat die katalytische Zersetzung der Stickstoffwasserstoffsäure in wässeriger Lösung in Gegenwart von Platinschwarz untersucht.

Die thermische Zersetzung von Aziden, der in mancher Hinsicht Bedeutung zukommt, ist von verschiedenen Forschern studiert worden. Tiede benutzt den Vorgang als Quelle für sehr reinen Stickstoff (Ber., Bd. 49, p. 1742). Hitch (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 40, p. 1195) und Moles (Journ. chim. phys., Bd. 16, p. 401) wollen die Zersetzung zur Bestimmung des Atomgewichtes des Metalls verwenden. Die Methode bietet auch ein einfaches Mittel zur Darstellung kleiner Mengen von Alkali- und Erdalkalimetallen. Die von den Forschern gegebenen Zersetzungstemperaturen stimmen zwar der Größenordnung nach überein. Da sie aber nach der Erfahrung des Ref. von mehreren Bedingungen, vor allem von der Erhitzungsdauer sehr stark abhängig sind, hat eine Wiedergabe der einzelnen Angaben keinen Wert. Als Anhaltspunkt genügt, daß die Zersetzung der Alkaliazide oberhalb 300° einsetzt, und daß die Erdalkaliazide schon bei tieferen Temperaturen zerfallen. Lothar Wöhler und F. Martin haben die Sensibilität der Azide in Hinsicht auf ihre Anwendung zu Initialzündungen untersucht (ZS. f. angew. Ch., Bd. 30, p. 33; ZS. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen, Bd. 12, p. 1; Erwiderung von Meyes, l. c., p. 207).

Baudisch und Jenner bringen eine Notiz über ein Verfahren zur Darstellung von freiem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung. In flüssiges Ammoniak tragen sie vorsichtig feingepulvertes Hydroxylaminsulfat ein, verdampfen das Ammoniak und lösen den Rückstand in absolutem Alkohol. Die Gewinnung des reinen Hydrazins haben sie der Zeitverhältnisse wegen nicht ausführen können (Ber., Bd. 49, p. 1182). Sommer und Templin (gl. ZS., Bd. 47, p. 1221) haben die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Hydroxylaminchlorhydrat untersucht und feststellen können, daß dabei Hydroxylamin-isomonosulfosäure entsteht. Die reduzierenden Eigenschaften des Hydroxylamins sind in dieser Verbindung nicht nur vollständig verschwunden, sondern sie ist ein Oxydationsmittel, das aus Kaliumjodid in der Kälte Jod frei macht. Analyse und Eigenschaften verlangen die Formel $SO_2\begin{matrix} OH \\ O\cdot NH_2 \end{matrix}$. Eine Bildungsweise dieser Säure besteht auch in der Ein-

Digitized by Google

wirkung von rauchender Schwefelsäure auf Hydroxylaminsalz nach $NH_2.OH + SO_3 = SO_2\langle^{OH}_{O \cdot NH_2}$; vergleicht man damit die Raschigsche Synthese der Amidosulfosäure $NH_2.OH + SO_2 = SO_2\langle^{OH}_{NH_2}$, so kann die neue Verbindung als Amidosulfopersäure aufgefaßt werden. Ein anderes Analogon ist die Bildung der Caroschen Säure aus Schwefeltrioxyd und Wasserstoffsuperoxyd, welches zugleich auf die nahe Verwandtschaft zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Hydroxylamin hinweist, und die den Ausdruck in der Ansicht findet, daß $NH_2.OH$ als das Amid des Wasserstoffsuperoxyds aufgefaßt werden müsse.

XI. Phosphor.

In früheren Arbeiten hatte Kohlschütter gezeigt, daß die Erscheinungsform fester Stoffe durch die Bildungsweise eng bedingt ist, und daß verschiedene Modifikationen elementarer Stoffe durch diese Anschauungsweise vielfach in einen nahen, gut zu umschreibenden Zusammenhang gebracht werden können. In zwei Arbeiten, die an die erste Stelle dieses Kapitels gestellt werden müssen, hat dieser Forscher auch den Phosphor unter solchen Gesichtspunkten behandelt. Als eigentliche Modifikationen des Phosphors kommen danach von den vielen Formen nur noch zwei in Betracht: der reguläre weiße Phosphor mit der Dichte 1,83 und der Hittorfsche Phosphor mit einer Dichte von etwa 2.33. Alle anderen dazwischenliegenden Formen sind bloß Bildungsformen, mehr oder weniger disperser Natur; denn unter Bedingungen, die den Zerteilungszustand sich ablagernder Stoffe beeinflussen, erhält man verschiedenartige, vollkommen homogen erscheinende Präparate von rotem Phosphor, deren Verschiedenheiten in der Verteilungsart und den daraus folgenden Begleiterscheinungen liegen. Mit Frumkin berichtet Kohlschütter (ZS. f. Elekt.-Ch., Bd. 20, p. 110) über die Bildung von rotem Phosphor in der Glimmentladung. Läßt man eine solche bei gewöhnlicher Temperatur durch ein mit Phosphordampf gefülltes Gefäß gehen (Druck 0,025 mm), in dem sich in einem Ansatz weißer Phosphor befindet, so werden Elektroden und Gefäßwände momentan durch eine zusammenhängende Haut von umgewandeltem Phosphor überzogen. Da die Verdampfung nicht in dem Maße geschieht, wie das Niederschlagen des Phosphors, hört die Entladung bald auf. Die Forscher haben deshalb eine kleine Menge eines Gases, Helium, Argon, Wasserstoff oder Stickstoff in das Gefäß eingeführt, um die Glimmentladung aufrecht erhalten zu können Durch das Gas und je nach seiner Art wird die Geschwindigkeit der Ablagerung, ihre Verteilung im Rohr, ihr Aussehen und ihre Beschaffenheit beeinflußt. Die einzelnen Präparate unterscheiden sich in Farbe, Dispersitätsgrad. Dichte und chemischen Eigenschaften. Daß die Beschläge disperser Natur sind, ergibt sich nicht nur aus dem ultramikroskopischen Befund, sondern u. a. daraus, daß die Füllgase absorbiert werden, und daß die Reaktion sich nur an den Wänden abspielt. Nach dem Erhitzen sind die Präparate leuchtend purpurrot gefärbt und durchsichtig geworden und sie entsprechen nun dem eigentlichen roten Phosphor.

Zu rotem Phosphor gelangten dieselben Forscher (Ber., Bd. 47, p. 1088) ferner durch vorsichtige Oxydation von Phosphordampf bei gewöhnlicher Temperatur. In ein Gefäß, das in einem Ansatz weißen Phosphor enthielt, ließen sie trockenen Sauerstoff in solchen Mengen eintreten, daß er von dem im Dampfraum befindlichen Phosphor gerade verbraucht wurde. Das Reak-

Digitized by Google

tionsprodukt bildete auf der Gefäßwand eine homogene rote Haut, die dem Aussehen nach rotem Phosphor glich, aber sämtlichen Sauerstoff in sich trug. Die Analysen ließen erkennen, daß das Verhältnis von Phosphor zu Sauerstoff im Beschlag mit abnehmender Nachlieferungsgeschwindigkeit von Sauerstoff zunimmt, und daß die Zunahme innerhalb des Versuchsgebietes bei keinem einfachen Atomverhältnis Halt macht. Wenn auch die rote Haut also nicht als eine Lösung von rotem Phosphor in einem bestimmten Oxyd angesehen werden darf, so ist es gleichwohl wahrscheinlich, daß sie einen Stoff enthält, der als Vorstufe für dessen Bildung gehalten werden muß. Aus der Untersuchung mit der Glimmentladung und aus der vorliegenden sowie aus den Versuchen von Stock (Ber., Bd. 46, p. 3497) ergibt sich, daß roter Phosphor entsteht, wenn P_4-Moleküle gespalten werden: $P_4 \rightleftarrows 2P_2$, und weitere P_4-Moleküle sich mit den Spaltstücken zusammenlagern; so daß die Formel des roten Phosphors etwa $(P_2)_x(P_4)_y$ zu schreiben ist. Die mit Sauerstoff entstandene rote Substanz ist nun das Produkt der unvollständigen Oxydation des Phosphordampfes, und es ist wahrscheinlich, daß durch eine hälftige Oxydation des P_4-Moleküls die für die Bildung des roten Phosphors nötigen Bruchstücke geliefert werden; und zwar dadurch, daß eine Art Vorverbindung O_2P_4 entsteht, die sich an andere P_4-Moleküle anlagert zu $(O_2P_2[P_2) \cdot P_4]$. In der eckigen Klammer befinden sich die Teilstücke für den roten Phosphor, mit dem einfachsten Fall gerechnet. Die Abspaltung des sauerstoffhaltigen Teils führt dann zum roten Phosphor, während dieser etwa nach $3P_2O_2 \rightarrow 2P + P_4O_6$ reagiert und das „definitive" Oxyd bildet.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß roter Phosphor entsteht, wenn eine Spaltung des Phosphormoleküls in P_2 eintritt und die Spaltungsstücke Gelegenheit haben, sich mit P_4 zu vereinigen. Die Spaltung selbst kann herbeigeführt werden: 1. durch thermische Dissoziation, 2. durch Licht- und Glimmentladung, 3. durch partielle Oxydation.

Es bleibt noch hervorzuheben, daß die einfache Formulierung P_2P_4 den Tatsachen kaum entspricht; das Verhältnis, in dem P_2- und P_4-Teile zusammentreten, ist nicht bekannt, wird wohl auch für die verschiedenen Bildungsformen des roten Phosphors, die innerhalb der Grenzen weißer Hittorfscher Phosphor auftreten, ein anderes sein, so daß das Schema $(P_2)_x(P_4)_y$ wirklich einen allgemeinen Ausdruck für den roten Phosphor darstellen kann. Es bleibt zukünftiger Forschung überlassen, für einzelne Formen genaue Koeffizienten aufzufinden.

Eine Abhandlung von L. Wolf (Ber., Bd. 47, p. 1272) bietet eine schöne Bestätigung der Kohlschütterschen Auffassung. Durch Reduktion von Halogenphosphor mit Quecksilber, ein Vorgang, der unter geeigneten Bedingungen auch umgekehrt verläuft, $3Hg + 2PBr_3 \rightleftarrows 3HgBr_2 + 2P$, erhielt dieser Autor einen hellroten Phosphor, der sich völlig rein darstellen läßt. Dieser Wolfsche Phosphor gleicht in Farbe und einigen Eigenschaften dem Schenkschen, während andere Eigenschaften wieder neue Variationen zeigen. Seine Bildung muß von atomarem Phosphor ausgehen und eine nachfolgende Lagerung nach dem Schema $(P_2)_x(P_4)_y$ ist gegeben, da sicherlich P_2- und P_4-Partikel im Verlaufe der Verdichtung nebeneinander auftreten. Sie ist mit der besonderen Art der Darstellung eng verknüpft und die Einreihung des Wolfschen Phosphors als „Bildungsform" bietet weniger Schwierigkeiten, als die einer neuen „Modifikation".

Digitized by Google

Neben der rein chemischen ist es auch der physikalisch-chemischen Forschung gelungen — es sei der Untersuchungen von Smits und Bokhorst gedacht —, den roten Phosphor als selbständige Modifikation auszuschalten, und damit das Studium der Stabilitätsverhältnisse der verschiedenen Modifikationen zu vereinfachen. Diese Forscher haben, vom Standpunkt der Gleichgewichtslehre ausgehend und zur Bestätigung der neuen Theorie der Allotropie von Smits eine Anzahl von Arbeiten über das „System Phosphor" veröffentlicht, die in einem anderen Kapitel eingehend besprochen werden mögen. Der von Jolibois angeblich aufgefundene Umwandlungspunkt zwischen rotem und violettem Phosphor bei 460° konnte nicht bestätigt werden; der rote Phosphor ist im Lichte der physikalischen Chemie deshalb nur ein metastabiler Zwischenzustand, ein Gemisch verschiedener Mischkristalle (ZS. f. phys. Ch., Bd. 91, p. 295). Aus Dampfdruckmessungen an weißem und violettem Phosphor folgt ferner, daß flüssiger weißer Phosphor als unterkühlter violetter angesehen werden kann. Der Tripelpunkt violetter fester, flüssiger und gasförmiger Phosphor wurde zu 589,5° und 43,1 Atm. Druck gefunden. (Literatur über diese theoretisch und experimentell interessanten Arbeiten siehe: ZS. f. phys. Ch., Bd. 88, p. 608; K. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd., Bd. 17, p. 962. 973; Bd. 1915, p. 106; ZS. f. phys. Ch., Bd. 91, p. 756, namentlich p. 249—312.)

Mit diesen zwei Modifikationen ist jedoch die Zahl der allotropen Formen des Phosphors noch nicht erschöpft. Bridgman (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 36, p. 1344; Bd. 38, p. 609) berichtet über zwei neue Modifikationen. Wird weißer Phosphor bei 60° unter einen Druck von 11000 kg/cm² gesetzt, so zeigt sich bei diesem Druck eine diskontinuierliche Volumänderung, es entsteht weißer, wahrscheinlich hexagonaler Phosphor II. Für Atmosphärendruck wurde der Umwandlungspunkt $P_I \rightleftarrows P_{II}$ zu $-80°$ extrapoliert. Schwarzer Phosphor entsteht bei 200° und einem Druck von 12000 kg/cm² ebenfalls aus weißem Phosphor; aus rotem und violettem konnte er nicht erhalten werden. Er ist luftbeständig, uns löslich in Schwefelkohlenstoff und besitzt eine sehr hohe Dichte (2,69). Beim Erhitzen im geschlossenen Gefäß wandelt er sich in weißen Phosphor um, sekundär z. T. auch in roten. Mit G. Meyer und Beck hat Smits einige Dampfdrucke dieser Modifikation bestimmt (K. Akad. van Wetensch. te Amsterdam Proceedings, Bd. 18, p. 992). Der Tripelpunkt der drei Phasen liegt mit 588° nur um zwei Grad tiefer als der des violetten Phosphors. Die Versuche weisen auf die Möglichkeit hin, daß oberhalb 560° der schwarze Phosphor gegenüber dem violetten die beständige Modifikation darstellt, doch würde diese Tatsache zu sehr merkwürdigen thermodynamischen Folgerungen führen. Bridgman gibt an, daß bei 200° und bei Drucken von über 4000 kg/cm² der schwarze Phosphor stabiler ist als der weiße. Eine endgültige Bestimmung eines Existenzdiagrammes des Phosphors, das sämtliche Modifikationen umfaßt, steht noch aus; ist wegen mangelnder Kenntnis der neuen Modifikationen wohl auch noch nicht möglich. Einen Versuch in dieser Richtung hat Terven am Amsterdamer Institut unternommen (Chem. Weekbl., Bd. 14, p. 180). In dieser Arbeit soll sich ferner eine Literaturzusammenstellung über den Phosphor finden, welche die Arbeiten der letzten 15 Jahre umfaßt.

Die bekannte Tatsache, daß Phosphor, obwohl er ein typisches Nichtmetall ist, Metalle aus ihren Salzlösungen ausfällt, ist von Bird und Diggs

Digitized by Google

(Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 36, p. 1382) eingehend untersucht worden. Die Produkte mit Kupfersulfat sind neben metallischem Kupfer Schwefelsäure und Phosphorsäure, sowie, durch Nebenreaktion entstanden, Kupfersulfid und phosphorige Säure. Der Vorgang besteht sehr wahrscheinlich in einem Übergang von Phosphor in die Lösung in Form positiver fünfwertiger Jonen. Dadurch wird die Phosphorelektrode negativ, was die Ausscheidung von Cu-Ionen veranlaßt. Daß es sich wirklich um eine elektrolytische Zelle handelt, konnte durch Messung der E. K. belegt werden, die etwa 0,35 Volt beträgt. Die Phosphorionen, die natürlich nur in sehr kleiner Konzentration vorhanden sind, werden durch die OH-Ionen der Lösung neutralisiert; durch Wasserabspaltung entsteht aus $P(OH)_5$ Orthophosphorsäure.

Über die bei der langsamen Oxydation von Phosphor an der Luft entstehende Unterphosphorsäure, die in den letzten Jahren im Laboratorium von Rosenheim untersucht worden ist, veröffentlicht Ilse Müller einen Beitrag, der über die Salzbildung und die Molekulargröße dieser Säure weiteren Aufschluß bringt (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 96, p. 29). Eine Reihe von Salzen leitet sich von der einfachen Molekulargröße H_2PO_3 ab, doch gibt es auch Salze, denen die Säure $H_4(P_2O_3)_2$ zugrunde liegt, wie z. B. $Na_3HP_4O_6$. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß diese als Komplexverbindungen zwischen einfachem Salz und freier Unterphosphorsäure erklärt werden dürfen; der Unterphosphorsäure käme demnach die Molekulargröße H_2PO_3 zu. R. G. van Name und W. I. Huff (Am. Journ. Sci. [Sill.], [4]. Bd. 45, p. 103) haben die Zerfallsgeschwindigkeit der Unterphosphorsäure in wässeriger Säurelösung verfolgt und auch das Leitvermögen bestimmt. Das Ergebnis macht, im Gegensatz zu Ilse Müller, die Formel $H_4P_2O_6$ wahrscheinlich. — Auf die Untersuchung von Sieverts und Peters über die Geschwindigkeit der katalytischen Oxydation wässeriger Hypophosphitlösung durch Palladiummohr, wobei Phosphit und Wasserstoff entstehen, kann nur hingewiesen werden. (Z. S. phys. Ch., Bd. 91, p. 199.)

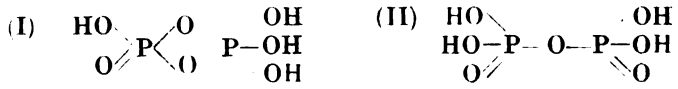
Seit einer Reihe von Jahren veröffentlicht D. Balarew in der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie Mitteilungen über seine Untersuchungen der Phosphorsäuren, aus denen einige Punkte, soweit sie nicht im Kapitel über analytische Chemie zu referieren sind, wiedergegeben werden sollen.

In der Literatur finden sich Angaben über die Existenz einer ganzen Anzahl von Metaphosphorsäuren, die sich hauptsächlich durch ihren Polymerisationsgrad unterscheiden, veranlaßt durch verschiedene Herstellungsweise. Auch in Lösung besitzt ein und dieselbe Säure je nach der Art des Lösungsmittels eine verschiedene Molekulargröße. Das Studium der Hydratation der Metaphosphorsäuren wird dadurch wesentlich erschwert, und es zeigt sich, daß Säuren, je nachdem sie z. B. durch Entwässern der Orthosäure oder durch Hydratation von Pentoxyd entstanden sind, sehr verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten zukommen. Vielfach enthält eine Lösung sowohl einfache, wie auch polymerisierte Moleküle, so daß auch deswegen der Hydratationsvorgang nicht einheitlich erscheint. Zudem wird die Bildung oxydärmerer Säuren beeinflußt durch die Anwesenheit anderer Säuren (Bd. 96, p. 99). Im Dampfzustand ist ein Teil der Metaphosphorsäure in Pentoxyd und Wasser zerfallen. Wie weit der Zerfall geht, konnte noch nicht näher bestimmt werden. Durch die thermische Dissoziation erklärt sich die Tatsache, daß viele Forscher für die Metasäure einen zu kleinen Wassergehalt gefunden haben (Bd. 102, p. 34).

Digitized by Google

Einige Tatsachen weisen darauf hin, daß die Orthophosphorsäure dimer ist. So die Bestimmung in Essigsäure, die Entwässerung der Säure bei verschiedenen Wasserdampftensionen, die Existenz eines Hydrates $2H_3PO_4 \cdot H_2O$ (Bd. 88, p. 133). Anderseits sind wieder Anhaltspunkte für eine einfache Molekulargröße vorhanden, wie das Verhalten in Schwefelsäure usw. (Bd. 97, p. 147).

Für die Pyrophosphorsäure konnte bis jetzt Polymerisation nicht nachgewiesen werden (Bd. 97, p. 139). Ausführlich hat sich Balarew mit der Struktur der $H_4P_2O_7$ beschäftigt, für die er eine asymmetrische Struktur (I)



beweisen möchte; manchmal genügt jedoch die symmetrische Struktur (II) ebenfalls (Bd. 88, p. 133; Bd. 99, p. 190). Der Berichterstatter mißt solchen Untersuchungen, wie schon wiederholt angedeutet, keinen überaus großen Wert bei. Wahrscheinlich sind auch hier die diskutierten Strukturformeln beide gleich richtig — oder gleich falsch; es ist schade, daß Balarew die Berücksichtigung von Koordinationsformeln ausdrücklich ablehnt. Aus diesen Abhandlungen gewinnt man den Eindruck, daß das Verhalten der drei Hydratstufen des Phosphorpentoxyds ein recht kompliziertes ist. Einmal, weil beim Erhitzen der Orthosäure kein Temperaturgebiet beobachtet werden kann, in dem nur noch Pyro- oder nur noch Metasäure vorhanden ist, denn stets treten alle drei Säuren miteinander auf; und zweitens, weil die höchste und die tiefste Stufe polymerisiert sind, und zwar je nach den Bedingungen in verschiedenem Grade. — Endlich liegt eine Abhandlung vor über die Färbung des durch Erhitzen des Magnesiumammoniumphosphat-hexahydrates entstehenden $Mg_2P_2O_{27}$; die wechselnde Färbung wird auf Nebenvorgänge zurückgeführt, deren Besprechung über den Rahmen dieses Berichtes hinausgeht (Bd. 97, p. 149).

Miłobędzki und Knoll (Chemik Polski, Bd. 15, p. 79) berichten über die Alkylierung von Dialkylphosphiten $(RO)_2POMe \rightarrow (RO)_3P$. Die Einführung der dritten Alkylgruppe ist ziemlich schwierig. — Außerdem bringt der erstgenannte Forscher mit Friedmann (l. c., p. 76) einige Verbesserungen für die Darstellung von reinem Phosphortrichlorid und von phosphoriger Säure.

Fichter und Müller (Helv., Bd. 1, p. 297) ist es gelungen, durch Elektrolyse von Dikaliumorthophosphat, unter Zusatz von Kaliumfluorid und etwas Kaliumchromat, Lösungen darzustellen, welche aktiven Sauerstoff in Form von unbeständigen Salzen der Phosphormonopersäure H_3PO_5 und von beständigen Salzen der Perphosphorsäure $H_4P_2O_8$ enthalten. Schmidlin und Massini, welche als erste diese Verbindungen beschrieben haben, war es seinerzeit nicht gelungen, sie elektrolytisch darzustellen.

Schließlich ist eine Notiz über Phospham $(PN_2H)_x$ von Dafert und Uhl zu erwähnen (ZS. f. landw. Vers.-Wesen Österr., Bd. 19, p. 389). Beim Erhitzen mit Silberoxyd spaltet sich die Hälfte des Stickstoffs in Form von Verbindungen ab, der andere Teil des Stickstoffs entweicht als solcher. Dies Verhalten könnte durch die Formel N=P=NH verbildlicht werden; mit anderen Oxydationsmitteln verläuft der Vorgang unregelmäßiger.

Digitized by Google

Die Fortschritte der Mechanik und Akustik in den Jahren 1916 und 1917.

Von

Dr. Karl Lichtenecker.

Mechanik der festen Körper.

F. Krüger (Ann. d. Phys. Bd. L. p. 346. 1916. Bd. LI, p. 450. 1916) zeigt, daß die Kreiseleigenschaft der Moleküle, die sowohl nach der Elektronentheorie der Ampère'schen Molekularströme, als auch nach der Theorie der Serienspektren auf Grund des Bohr'schen Atommodells vorausgesetzt werden muß, erhebliche Bedeutung für die kinetische Gastheorie besitzt. Die Moleküle können danach unter dem Einfluß der Molekularstöße keine Rotationen, sondern nur Präzessionsschwingungen ausführen. Diese haben, wenigstens bei niedrigen Temperaturen, eine von der Temperatur wesentlich unabhängige Frequenz. Auf Grund dessen erklärt sich in einfacher Weise der Temperaturverlauf der spezifischen Wärme des Wasserstoffs unter Anwendung der Quantentheorie auf Systeme mit konstanter Schwingungsfrequenz. Die Präzessionsfrequenz ($\nu = 1{,}0 \cdot 10^{13}$) wird unter Zugrundelegung des Bohr'schen Modells ziemlich übereinstimmend mit dem Werte berechnet, der aus den Eucken'schen Messungen der spezifischen Wärme des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen folgt ($\nu = 8{,}8 \cdot 10^{12}$). Auch für die Erklärung der Absorptionsbanden im Ultrarot im Sinne der Theorie von Bjerrum bietet die Einführung von Präzessionsschwingungen an Stelle der Rotationen Vorteile.

Ph. Frank. Virialsatz und Brown'sche Bewegung. (Ann. d. Phys. Bd. LII, p. 323. 1917). Aus dem Grundgesetz der Mechanik (Masse $\times$ Beschleunigung $=$ Kraft) folgt nach Multiplikation mit der x-Koordinate und Mittelwertsbildung über die Zeit t

$$\frac{m}{2} \cdot \frac{d(x^2)}{d(t^2)} = L - W$$

wobei

$$L = \frac{1}{2} m \cdot \frac{1}{t} \int_0^t \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 dt$$

das Zeitmittel der lebendigen Kraft und

$$W = -\frac{1}{2} m \cdot \frac{1}{t} \int_0^t X \cdot x \, dt$$

das Virial für den betrachteten Zeitraum ist. Die Bedingung dafür, daß mit wachsender Zeit schließlich $L = W$ wird (Virialsatz), ist somit die, daß auch $\frac{d(x^2)}{d(t^2)}$ mit wachsender Zeit $= 0$ wird.

Diese Bedingung ist sicher stets erfüllt für „stationäre" Bewegungen, d. h. für solche, bei denen sich die Teilchen mit wachsender Zeit nicht ins Unendliche entfernen (und endliche Geschwindigkeiten bewahren).

Digitized by Google

Sie kann aber auch erfüllt sein für Bewegungen, welche nicht „stationär" in diesem Sinne sind, nämlich dann, wenn nur $\frac{x^2}{t^2} = 0$ wird mit unbegrenzt wachsender Zeit. Diese Gleichung sagt aus, „daß die Teilchen sich langsamer ins Unendliche entfernen, als einer gleichförmigen Bewegung entspräche". Dies ist aber einer der wesentlichsten Züge der Brown'schen Bewegung; somit gilt für sie der Virialsatz, trotzdem sie keine „stationäre" Bewegung ist. Macht man mit Langevin die Annahme, daß auf das Teilchen eine Kraft

$$X = -\frac{1}{B} \cdot \frac{dx}{dt} + S$$

wirkt, die sich aus dem Widerstand des Mittels und den wechselnden Stoßkräften der umgebenden Teilchen zusammensetzt, so folgt aus dem Virialsatze bei Mittelwertbildung über viele Teilchen sofort die Einstein'sche Formel für das Entfernungsquadrat zur Zeit t bei der Brown'schen Bewegung

$$x^2 = 4 B L t$$

wo B die „Beweglichkeit" und L den Mittelwert der lebendigen Kraft des Moleküls bedeutet.

Eine Verallgemeinerung der obigen Formel zeigt, daß „diejenige Funktion einer gegebenen Kraft, die ihre Einwirkung auf die Brown'sche Bewegung mißt, ihr Virial ist". Schließlich wird gezeigt, daß die Abhängigkeit des Virialbegriffs von der Wahl des Koordinatenursprungs nur eine scheinbare ist.

Über die Änderung mechanischer Konstanten des Palladiums durch Beladung mit Wasserstoff berichtet K. R. Koch. (Ann. d. Phys. LIV. p. 1. 1917). Bei den 5 untersuchten Drähten verschiedener Herkunft ergab sich im Mittel eine Zunahme des elektrischen Leitungswiderstandes vom unbeladenen Zustande bis zum Zustande der Sättigung auf das 1.83 fache des Wertes. Die Länge des Drahtes nahm gleichzeitig im Mittel um 4.4 % sein Querschnitt um 3,6 % zu, der Dehnungsmodul nahm um 13,2 % der Torsionsmodul um 13.1 % ab.

A. Liljeström behandelt den Unterschied von Schwerpunkt und Trägheitsmittelpunkt (C. R. Bd. 162, p. 155, 1916), der sich ergibt, wenn man die Veränderlichkeit der Schwerebeschleunigung, die heute schon für 1 m Höhendifferenz messend feststellbar ist, berücksichtigt. Es wird für die Beschleunigung der Schwere gesetzt

$$g = g_0 (1 + \varepsilon x)$$

Die Schwerlinien eines Körpers schneiden sich dann nur in dem besonderen Falle im Trägheitsmittelpunkt, wenn die drei Hauptträgheitsmomente einander gleich sind. Im allgemeinen Falle kann man, da es keinen gemeinsamen Schnittpunkt der Schwerlinien gibt, von einem Schwerpunkt in diesem Sinne überhaupt nicht reden.

Mechanik der flüssigen Körper.

Eine optische Prüfung des Randwinkels gibt A. Anderson. (Phil. Mag. Bd. 31. p. 285. 1916). Nach dem Eintauchen einer dünnen

Digitized by Google

Glasplatte in die zu untersuchende Flüssigkeit bleibt an derselben ein Tropf-Saum hängen, der von oben nach unten betrachtet, sich aus einer konkaven und einer konvexen Zylinderlinse zusammensetzt. Verf. läßt auf dieses optische System ein horizontales Parallelstrahlenbündel fallen. Ist der Randwinkel gleich Null, so liegt das von der Konkavlinse gelieferte Bild des Spaltes tiefer als die Berührungskante zwischen Platte und Flüssigkeit oder doch in gleicher Höhe. Ist ein Randwinkel vorhanden, so liegt das Bild höher als die Berührungskante. Aus der Bilderdistanz läßt sich mit einiger Genauigkeit die Kapillarkonstante bestimmen.

Arne Westgren (Ann. d. Phys., Bd. LII, p. 308, 1917), untersucht den Einfluß fester Wände auf den Widerstand, den Kugeln bei der Bewegung in zähen Flüssigkeiten erfahren. Die Bewegungsrichtung der Kugeln war bei den Versuchen praktisch parallel zu der Richtung der festen Wände. Ist F_∞ der Widerstand in der durch Wände nicht begrenzten zähen Flüssigkeit, bezeichnet ferner a den Kugelradius, l den Abstand des Kugelmittelpunktes von jeder der beiden Wände, so ist der Widerstand F, den der Körper in dem zähen Medium unter dem Einfluß der festen Wände erfährt

$$F = F_\infty \left(1 + k \frac{a^2}{l^2}\right)$$

Die Konstante k = 3,4 mit 10 v. H. Unsicherheit.

Das Zerreißen von Flüssigkeiten zwischen rollender Kugel und ebener Platte" untersucht Max Töpler (Ann. d. Phys. Bd. LV. p. 337, 1918. Rollt eine Kugel auf einer ebenen, von einer Flüssigkeitsschicht bedeckten Platte, so reißt diese bei Steigerung der Rollgeschwindigkeit hinter der Berührungsstelle, kenntlich dadurch, daß in dem Newtonschen Ringsystem um die Berührungsstelle eine helle Mondsichel auftritt. Aus den Versuchsergebnissen sei hervorgehoben: „Wenn kein Reißverzug vorhanden ist, was genau erkennbar ist, so tritt das Reißen bei einer bestimmten Reißrollgeschwindigkeit V ein, die sich bei jeder der untersuchten Flüssigkeiten als unabhängig vom Gasgehalt, ferner von der Krümmung und der Normalbelastung der abrollenden Kugelfläche ergab. Für verschiedene Flüssigkeiten gilt angenähert die Gleichung: $V \cdot \eta = \text{konst} = 0.00714$, wenn der Reibungskoeffizient η in Dyn. sek/cm², die Abreißgeschwindigkeit V in cm/sek angegeben wird.

Den Fall von Tröpfchen in einer Flüssigkeit und in einem Gase vergleicht O. W. Silvey. (Phys. Rev., Bd. 7, p. 87, 1916.) Während für den Fall in Flüssigkeiten die Stokessche Formel gilt, gibt für den Fall in Gasen R. A. Millikan die empirische Formel

$$v = \frac{2}{9} g a^2 \frac{\sigma - \varrho}{\eta} \left(1 + A \frac{l}{a}\right).$$

wo $\frac{l}{a}$ das Verhältnis der „freien Weglänge" zum Tropfenhalbmesser und A eine Konstante ist. Für die Formel A wurde der Wert 1,03 gefunden. Die Korrektion der Stokesschen Formel von Hadamard ließ sich mit den Beobachtungen nicht vereinbaren. In einer anschließenden Arbeit untersucht derselbe Verf. den Fall von Quecksilbertröpfchen in einem zähen Mittel. (Rizinusöl.) Die beobachteten Fallgeschwindigkeiten

Digitized by Google

stimmten mit den nach der Formel von Ladenburg gerechneten gut, mit den nach Hadamard gerechneten dagegen nicht überein.

V. Kutter, „Über die Analyse schwingender Tropfen" (Phys. Zeitschr., Bd. 17, p. 424, 1916), und „Die Anwendung von Wirbelringen zur Bestimmung von Oberflächenspannungen" (Phys. Zeitschr., Bd. 17, p. 574, 1916). Fällt ein Tropfen in eine Flüssigkeit, mit der er sich mischt, so bildet er beim Eindringen in die Flüssigkeit einen Wirbelring, der sich bei geeigneter Färbung des Tropfens gut beobachten läßt und der bis zu einer ganz bestimmten Tiefe in die Flüssigkeit eindringt. Diese Tauchtiefe des Tropfens ist eine periodische Funktion seiner Fallhöhe. Der Tropfen führt ja während des Falles in Luft Schwingungen aus und die Tauchtiefe des Wirbelrings ist immer dann am größten, wenn der Tropfen im Zustande größter vertikaler Verlängerung auf die Flüssigkeit auftrifft. Hierauf begründet der Verfasser eine neue Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung in dem er den Unterschied der Fallhöhen mißt, bei denen größte Tauchtiefe des Wirbelrings eintritt, und daraus die zugehörige Fallzeit berechnet, die gleich der Schwingungsdauer des fallenden Tropfens ist. Aus dieser ergibt die Rayleigh'sche Formel die Oberflächenspannung α. Für Wasser ergab sich

$$\alpha = 7.378 \text{ mg/mm}.$$

G. Bakker berechnet (ZS. f. phys. Chem., Bd. 91, p. 571, 1916) nach zwei getrennten Methoden die Dicke der Kapillarschicht und findet übereinstimmend einen zwischen 1 $\mu\mu$ und 2 $\mu\mu$ liegenden Wert. Voraussetzung dabei ist, daß die Temperatur nicht in unmittelbarer Nähe der kritischen sich befindet. Für CO_2, C_6H_6 und Äther würde demnach die Kapillarschicht nur 2 bis 4 Molekülagen dick sein, die Wirkungssphäre der Kohäsionskräfte kann sich demnach nicht viel weiter, als bis an die nächstliegenden Molekel erstrecken.

G. Hamel gibt in „Spiralförmige Bewegungen zäher Flüssigkeiten" (Jahresber. d. D. Math. Ver., Bd. 25, p. 34–60, 1916) Lösungen der allgemeinen Differentialgleichung der Hydrodynamik zäher Flüssigkeiten, die keine Potentialbewegungen darstellen, bei denen jedoch die Strombahnen die gleichen sind, wie bei einer Potentialbewegung. Es sind dies logarithmische Spiralen und nur diese: die Bewegung in konzentrischen Kreisen und in Radien als Grenzfälle mit eingeschlossen. Es werden dann eingehend untersucht: Quill- oder Sinkstelle in unbegrenzter Flüssigkeit; Strömung zwischen festen, unter bestimmtem Winkel gegeneinander geneigten Wänden; Strömung auf logarithmischen Spiralen zwischen festen Wänden (freie Bewegung in logarithmischen Spiralen kann nur als Potentialbewegung bestehen).

„Über die Gültigkeit des Poiseuilleschen Gesetzes" machte R. Schmied (Wien. Ber. IIa, Bd. 124, p. 1143, 1916) Versuche, aus denen hervorgeht, daß bei einer gewissen kritischen Geschwindigkeit

$$c' = \frac{475\,\eta}{\varrho \cdot a}$$

eine Abweichung eintritt, die davon herrühren dürfte, daß die Geschwindigkeit der konzentrischen Flüssigkeitsschichten gegen die Rohrwandung zu nicht streng bis Null abnimmt. Sonderversuche im Innern der durchströmten Röhre stützen diese Auffassung. Als Reibungskoeffizient für Luft ergab sich

$$\eta = 1.7 \cdot 10^{-4}$$

Digitized by Google

Mechanik der gasförmigen Körper.

Die mittlere molekulare Weglänge unter Berücksichtigung des Molekularvolumens berechnet E. A. Holm (Ann. d. Phys., Bd. LI, p. 768, 1916).

Bezeichnet b das Gesamtvolum der Moleküle, v das Gasvolumen und $\varkappa$ das Verhältnis, in welchem die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes durch den Einfluß des Molekularvolumens erhöht wird, so ist die Stoßzahl infolge der Ausdehnung der Moleküle im Verhältnis $1 + \varkappa b : v$ gesteigert. Gasdruck und Stoßzahl erweisen sich als proportional, was von van der Waals ursprünglich angenommen von den meisten anderen Forschern jedoch bestritten worden ist.

M. Knudsen (Ann. d. Phys., Bd. L, p. 472, 1916) untersucht die „Verdichtung von Metalldämpfen an abgekühlten Körpern" (Glas!). Die Versuche zeigten, daß eine Abkühlung auf ca. — 140° hinreicht, um das Glas zu veranlassen, ein jedes daran anstoßendes Gasmolekel zurückzuhalten, während die geringfügige Erwärmung des Glases um 10°, also auf — 130° hinreicht, um vor der Kondensation wiederholte Zurückwerfungen zu bewirken, wenn die aufprallenden Moleküle Zimmertemperatur haben. Bei Erwärmung der Glasplatte auf — 77,5° sinkt die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Quecksilbermolekel beim ersten Aufprallen an der Glaswand haften bleibt, auf den Wert 1/5000. Zwischen — 140° und — 130°, existiert also für die Quecksilberkondensation an Glas eine Art kritischer Temperatur. Die ungefähre Lage dieser kritischen Kondensationstemperatur für andere Metalle an Glas wurde wie folgt festgestellt: Zink, Cadmium und Magnesium zwischen — 183° und — 78°. Kupfer zwischen + 350° und + 575°. Silber über 575°.

M. B. Weinstein untersucht den „zweiten Reibungskoeffizienten der Kirchhoffschen hydrodynamischen Gleichungen (Ann. d. Phys., Bd. L, p. 796, 1916). Die Druckkomponente in einem idealen Gase in Kirchhoffs Bezeichnungsweise ist gegeben durch

$$X_x = p - 2\eta \frac{\partial u}{\partial x} + 2\eta' \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right)$$

Der hierin vorkommende „zweite" Reibungskoeffizient η' wird in der üblichen Theorie gleich $^1/_3$ des ersten Reibungskoeffizienten η gesetzt. Weinstein zeigt, daß diese Beziehung auch als Näherung nicht zulässig ist und leitet die Beziehung

$$\eta' = \frac{\eta}{3} + \frac{\eta}{6} \left(1 + \frac{3}{2} \frac{k - 1}{\frac{\lambda}{\eta} - 1} \right)$$

ab, wo k das Verhältnis der spez. Wärmen und λ die Wärmeleitfähigkeit bezeichnen. Das Ergebnis erweist sich als unabhängig von den besonderen Bedingungen, unter denen es abgeleitet ist. Auch die Maxwell'sche Gastheorie kennt einen zweiten Reibungskoeffizienten, der von denselben Parametern, wenn auch in etwas anderer Weise abhängt.

Die Verdampfung von Kristalloberflächen untersucht M. Kundsen (Ann. d. Phys., Bd. LII, p. 105, 1917). Möglichst vollkommene Flächen verschiedener Krystalle werden in einer luftleer gepumpten Glaskugel durch Einleitung eines Stromes erwärmt und verdampft. Die

Digitized by Google

Dämpfe schlagen sich an der Innenwandung des in flüssige Luft getauchten Gefäßes in Form eines dünnen Belags nieder, dessen durch Interferenzerscheinungen kenntliche verschiedene Dicke davon Rechenschaft geben müßte, wenn die verdampfenden Teilchen die Krystalloberfläche in bevorzugten Richtungen verlassen würden. Bei keinem der untersuchten Krystalle konnte Derartiges beobachtet werden; das Cosinusgesetz der Verteilung der austretenden Teilchen erwies sich somit in allen Fällen bis zur Genauigkeitsgrenze der Beobachtung erfüllt.

Die Umsetzung der Energie in der Lavaldüse wurde von W. Nusselt experimentell untersucht (ZS. f. d. ges. Turbinenwesen, Heft 13—15, 1916). Solange die Strömungs- unter der Schall-Geschwindigkeit liegt, ist bei verlustfreier Strömung der Staudruck gleich dem Kesseldruck. Für Strömungsgeschwindigkeiten, die größer sind als die Schallfortpflanzungsgeschwindigkeit, tritt am Staurohr ein Verdichtungsstoß und damit Energieverlust ein. Der statische Druck wurde innerhalb der Düse durch Sondenröhrchen gemessen, deren störender Einfluß durch Verwendung verschiedener Sondenquerschnitte und Extrapolation auf den Wert Null, ausgeschaltet wurde. Die Versuche ergaben, daß die Strömung in dem Teile, wo Unterschallgeschwindigkeit herrscht, praktisch verlustfrei ist und auch bei Überschallgeschwindigkeit 1 Prozent nicht erreicht, wenn der Kesseldruck mindestens fünfmal größer als der Außendruck ist. Thermoelemente liefern für die Temperaturmessung viel zu hohe, unbrauchbare Werte, was Verf. auf Erwärmung durch Luftreibung zurückführt.

Die Wellenbewegung in kompressiblen, schweren Flüssigkeiten behandelt V. Bjerknes (Leipz. Ber., Bd. 35, Nr. 2, p. 37, 1916). Unter Berücksichtigung sowohl der Kompressibilität als auch des Gewichtes der Flüssigkeiten werden zwei partielle Differentialgleichungen für die Horizontal- und Vertikalbewegung eines Teilchens aufgestellt, die unter gewissen, für die geophysikalische Anwendung zulässigen Vereinfachungen in zwei gewöhnliche Differentialgleichungen übergehen, aus denen man durch Elimination z. B. der Horizontalamplitude eine Differentialgleichung zur Bestimmung der Vertikalbewegung erhält. Diese Differentialgleichung läßt für jeden besonderen Fall graphische Integration zu. Es ergibt sich z. B., daß das Verhältnis der Vertikal- zur Horizontalamplitude der Oberflächenwellen einen um so kleineren Wert annimmt, je mehr sich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Schallgeschwindigkeit nähert. Für den Grenzfall: Schall- gleich Wellengeschwindigkeit können nur reine Longitudinalwellen zustande kommen.

Untersuchungen über den Schalldruck von Fritz Küstner. (Ann. d. Phys., Bd. L, p. 941, 1916.) Die Existenz des dem Lichtdrucke analogen Schalldruckes ist zuerst von Lord Rayleigh bewiesen. Die von Waetzmann gemachte Beobachtung, daß außer diesem „Schalldruck" bei der Reflexion von Schallwellen an festen Wänden auch noch neue Töne entstehen, deren Perioden nicht in denen der auffallenden Wellen enthalten sind, insbesondere der Differenzton erster Ordnung, wird durch Rechnung als begründet erwiesen, wofern man in dem Ausdruck für den Druck die quadratischen Glieder berücksichtigt.

Einfache harmonische Schwingungen der Luft in Röhren untersucht G. Schweikert (Ann. d. Phys., Bd. LII, p. 333, 1917) insbesondere bezüglich des Einflusses des Rohrendes auf die Schwingungs-

Digitized by Google

vorgänge. Die Tatsache, warum die Rohrlänge offener Röhren bei maximaler Resonanz kleiner ist als eine ungerade Anzahl von $\lambda/4$, schrieb schon Poisson dem Umstande zu, daß die Verdichtungen am offenen Ende nicht gleich Null sind. Helmholtz hat unter Beibehaltung dieser Grundvoraussetzung das Problem für offene Röhren quantitativ bewältigt, in dem er von der Voraussetzung ausging, daß die Wellen in den tieferen Teilen der Röhre eben seien und sich beim Übergang ins Freie allmählich zu Kugelwellen umbilden. Auch bei beiderseits geschlossenen Röhren jedoch, auf welche obige Überlegungen ganz unanwendbar sind, zeigt sich die Abweichung der wahren Rohrlänge von einer geraden Anzahl $\lambda/4$ beim Höchstwert der Resonanz. Verf. nimmt zur Erklärung außer der Poissonschen Voraussetzung die Eulersche Annahme der Absorption von Schwingungsenergie durch die Rohrwandung hinzu mit dem Ergebnis, daß nicht bloß die Verlängerung bzw. Verkürzung der Rohrlänge gegenüber einem Multiplum von $\lambda/4$ sich ergibt, sondern auch die tatsächlich vorhandene Verschiebung aller Knoten- und Bauchflächen im Innern des Rohres. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Helmholtz wird durch die unvollkommene Reflexion am Rohrende allein weder die Rohrlänge verkürzt noch die Knoten verschoben. Der für die Erscheinungen wirklich maßgebende Faktor ist somit die Absorption der Schwingungsenergie. Nur wenn diese vorhanden ist, hat auch die unvollkommene Reflexion Einfluß auf die Abstände der Maxima und die reduzierte Rohrlänge.

Die im Korkfeilicht auftretenden Staubfiguren (Rippenbildung) werden in Übereinstimmung mit der Erklärung der Rippenbildung an Sanddünen und Cirruswolken durch Helmholtz erklärt durch Spiralwirbel, deren Wirbelachse horizontal und senkrecht zur Rohrachse verläuft.

Über die Töne von Pfeifen mit Querschnittsänderungen, die plötzlich (ohne Übergang) erfolgen, berichtet P. Cermak (Ann. d. Phys., Bd. 53. p. 49. 1917). Erregt man einen Lampenzylinder, wie er für Petroleumrundbrenner üblich ist, als gedeckte Pfeife, so liefert er ganz verschiedene Töne, je nachdem man das weite (tieferer Ton) oder das enge Ende (höherer Ton) abdeckt. Der Ton, den eine Röhre von der gleichen Länge, aber ohne plötzliche Querschnittsänderung liefert, liegt zwischen diesen beiden beobachteten Tönen. Die Messungen des Verf. ergaben: 1. Bleibt die Gesamtlänge der Röhre und das Längenverhältnis der beiden Teile verschiedenen Querschnitts, aus denen sich die Röhre aufbaut, konstant, so wächst die Differenz der beiden Tonhöhen mit der Größe der Querschnittsänderung, aber nicht einfach proportional. 2. Bleiben Gesamtlänge und Querschnittsänderung konstant, so ist der Unterschied der Tonhöhen annähernd am größten, wenn die beiden Teile der Röhre gleich lang sind. 3. Bleibt schließlich das Verhältnis der Querschnitte und der Teillängen konstant, so ist das Tonintervall der beiden Töne von der Gesamtlänge unabhängig.

„Über die Fortpflanzung des Schalles in Röhren mit variablem Querschnitt", Lord Rayleigh. (Phil. Mag., Bd. 31. p. 89, 1916.) Ist die Querschnittsänderung, die auf eine Wellenlänge entfällt, gering, so bleibt die Intensität des hindurchgehenden Schalles ungeändert, falls das Rohr am Ende wieder seinen ursprünglichen Querschnitt hat. Andernfalls ändert sich die Intensität so, daß durch jeden Querschnitt gleiche Energiefortpflanzung erfolgt. Die Phase der durchgehenden Welle

Digitized by Google

wird durch die Querschnittsänderung beeinflußt. Als zweiter Fall wird eine Röhre von konstantem Querschnitt behandelt, die durch ein kurzes Übergangsstück in eine zweite Röhre von ebenfalls konstantem Querschnitt übergeht. Die Phase der durchgehenden und der reflektierten Welle werden in diesem Falle beeinflußt.

„Über singende und empfindliche Flammen" findet J. Würschmidt (Verh. d. D. Phys. Ges., Bd. 18. p. 144, 1916):

1. Der Flammengrundton der Röhre ist höher als der Eigenton der Röhre allein.

2. Zwischen dem Gebiete der Unempfindlichkeit und dem des Selbstansprechens liegt das der Erregbarkeit durch äußere Geräusche. In letzteren braucht der Grundton oder ein harmonischer Oberton der Röhre nicht enthalten zu sein. Es handelt sich bei dieser Erregung des Flammentons durch Geräusche nach Ansicht des Verf. nicht um eine Resonanzerscheinung, sondern um Auslösung durch die zugeführte Energie.

Die Hörbarkeit des Geschützdonners behandelt eine beträchtliche Zahl von Abhandlungen. Über die Erscheinung, daß das Gebiet normaler Hörbarkeit von einer „Zone des Schweigens" umgeben wird, auf welche wieder ein Gebiet sekundärer Hörbarkeit folgt, wurde hier schon referiert (Bd. XII, p. 56. 1916). Außer der dort angeführten Erklärung von dem Borne's, die Totalreflexion an der Grenze zwischen der normalen und der Wasserstoffatmosphäre annimmt, wird die Beugung der Schallstrahlen an Inversionsschichten des Wärmegefälles herangezogen. (Fr. Nölke. Phys. ZS., Bd. 17, p. 283 1916). W. Rollwagen (ZS. f. math. u. naturw. Unt., Bd. 47. p. 467. 1916) berechnet den Gang der Schallstrahlen unter der Annahme, daß einer Atmosphäre mit normalem Temperaturgradienten (0 bis 11 km Höhe) eine andere (11 bis 78 km Höhe) mit konstanter Temperatur überlagert ist, deren Zusammensetzung sich jedoch so ändert, daß die auf gleichen Druck und Temperatur bezogene Dichte des Gasgemenges mit der Höhe linear abnimmt. Der Gang der Schallstrahlen in der unteren Atmosphäre ist ein Kreisbogen mit einem nach oben gelegenen Mittelpunkt, der Gang in der darüberliegenden Atmosphäre ein nach unten hohles Parabelstück. Zusammensetzung beider liefert mit den oben angeführten Höhenannahmen eine Zone sekundärer Hörbarkeit durch das „Umbiegen" der Schallstrahlen, deren Höchstintensität in 170 km Entfernung von der Schallquelle liegt.

„Schwingungen an stromdurchflossenen Drähten" beobachtet F. Streintz (Phys. ZS., Bd. 16 p. 137, 1915). Ein freihängender Platindraht gerät, wenn er von Wechselstrom durchflossen wird, in Transversalschwingungen, die man unter Umständen auch hörbar machen kann. Die Tonhöhe ist von der Länge und vom Querschnitt des Drahtes unabhängig; die Tonstärke steigt mit der Belastung. Mit abnehmender Belastung beginnen Obertöne den Grundton zu überwiegen. Bei glühenden Drähten machen sich Knoten und Bäuche durch verschiedenen Glühzustand erkennbar. Nach den Unters. d. Verf. ist die Erscheinung auf den Longitudinaleffekt des Meldeschen Versuches zurückzuführen.

„Unsymmetrische Schwingungen einseitig belasteter Gummihäute" untersucht E. Waetzmann und W. Moser (Verh. d. D. Phys. Ges., Bd. 19. p. 13, 1917) wegen der Bedeutung der Unsymmetrie der Schwingungen für das Entstehen von Kombinationstönen. Ein ziem-

Digitized by Google

lich lose ausgespanntes, an einer Stelle stark belastetes Gummihäutchen wird durch Stimmgabeln auf Schallkästen zu unsymmetrischen Schwingungen angeregt. Nach dem Verf. ergibt sich:

1. Zunahme der Unsymmetrie mit wachsender Amplitude des Erregertones.
2. Bei Überlagerung zweier Schwingungen mit zunehmender Resonanzwirkung Anwachsen der Oktave gegenüber dem Grundton.
3. Eine Schwebungswelle läßt durch einseitige Verzerrung einen Differenzton entstehen.
4. Einwirkung zweier verschiedener Tonpaare liefert einen Differenzton von größerer Amplitude als die der Primärtöne.

Im Aufsatze „Schallfelder und Schallantennen" behandeln W. Hahnemann und H. Hecht (Phys. ZS., Bd. 17, p. 601, 1916) die formalen Beziehungen zwischen Schall- und elektromagnetischen Feldern. Es entspricht ein ebenes Schallfeld einem reinen Widerstande, ein konvergentes Feld einer Kapazität + Widerstand, ein divergentes Feld einer Selbstinduktion + Widerstand. Die Geschwindigkeit bei der Schallbewegung kann der Druckdifferenz vor- oder nacheilen, analog wie der Strom der Spannung. Das Verhältnis von Spannung zum Strom, also der Widerstand, entspricht dem Verhältnis Druckdifferenz zur Verschiebungsgeschwindigkeit, das als „Schallhärte" bezeichnet erscheint. „Schallharte" Körper, in denen nur Druckdifferenzen, aber keine endlichen Verschiebungen auftreten können, entsprechen den Dielektricis.

„Über die Fortpflanzung des Schalls in der Luft mit Berücksichtigung der Schwere" findet M. Christofori (N. Cim. Bd. 8, p. 189, 1914): Infolge der Schwere nimmt die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer vertikal aufsteigenden Schallwelle in jeder Sekunde um genau 2 m ab. Für eine vertikal nach abwärts fortschreitende Welle nimmt die Fortpflanzungsgeschwindigkeit aus der gleichen Ursache um ebensoviel zu. Die Tonstärke nimmt beim Aufsteigen zu, beim Absteigen ab; der Unterschied der Intensitäten beträgt für 5000 m Höhenunterschied 5 Prozent.

Luftwellen, die durch Stoß elastischer Kugeln erzeugt werden, untersucht S. Banerji (Phil. Mag., Bd. 32, p. 96, 1916) mit einer auf dem ballistischen Prinzip beruhenden Anordnung. Das Hauptmaximum der Schallintensität liegt in der Stoßrichtung, ein Nebenmaximum in der Ebene normal zur Stoßrichtung. Auf einem Kegelmant l vom halben Öffnungswinkel 67° liegt ein Minimum mit verschwindend kleiner Intensität. Die Schallstärke ist dem Quadrat der Geschwindigkeitsänderung direkt, dem Quadrat der Entfernung vom Berührungspunkte verkehrt proportional und wächst mit der vierten Potenz der stoßenden Kugeln

Relavität und Gravitationstheorie.

A. Einstein (Berl. Ber. p. 1111—1116, 1916) leitet die Gleichungen der allgemeinen Relativität ab aus der einzigen Variationsgleichung

$$\delta \left\{ \int \mathfrak{H} \, d\tau \right\} = 0$$

Digitized by Google

wobei $\mathfrak{H}$ in zwei Summanden $\mathfrak{G} + \mathfrak{M}$ derart geteilt ist, daß $\mathfrak{G}$ nur von den Größen $g^{\mu\nu}$ und deren ersten und zweiten Ableitungen nach den Raumgrößen $x_1\ x_2\ x_3\ x_4$ abhängt; $\mathfrak{M}$ dagegen nur von den Größen $g^{\mu\nu}$ selbst sowie von den Zustandsgrößen $q_{(\varrho)}$ der Materie nebst deren Abgeleiteten. Mit $g^{\mu\nu}$ sind wie üblich die Adjungierten der Komponenten $g_{\mu\nu}$ des Schwerepotentials bezeichnet. Die Variation der Größen $g^{\mu\nu}$ und $q_{(\varrho)}$ sowie die Ableitungen von $\delta g^{\mu\nu}$ nach den Raumgrößen verschwinden dabei am Rande des Variationsgebietes.

Die Ausführung der Variation liefert zwei Systeme von Feldgleichungen. Aus dem ersten, den „Feldgleichungen der Gravitation" werden der Energie- und der Impulssatz abgeleitet, unter der Annahme der Existenz einer einzigen, in der angenommenen Weise von den Größen $g^{\mu\nu}$ und ihren beiden ersten Ableitungen abhängigen Größe

$$G = \frac{\mathfrak{G}}{\sqrt{-g}},$$

die bezüglich beliebiger Raumgrößentransformationen invariant bleibt.

L. Flamm, Beiträge zur Einsteinschen Gravitationstheorie. (Phys. ZS., 17, p. 449, 1916.) Der Verf. erhält folgende Ergebnisse:

1. Im Innern einer Kugel aus inkompressibler Flüssigkeit herrscht für jede Durchmesserebene dieselbe Geometrie wie auf einer Kugelfläche.

2. Um ein Massenzentrum herum herrscht in jeder zentralen Schnittebene dieselbe Geometrie wie auf einer durch Rotation der Parabel um ihre Leitlinie erzeugten Fläche.

3. Die Kugelschale, welche für die Flüssigkeitskugel jede zentrale Schnittebene unter Erhaltung der Maßverhältnisse abbildet, muß das für den Außenraum das gleiche leistende Segment des Rotationsparaboloides berühren.

4. Auch für die allgemeine Relativitätstheorie bildet das Prinzip von der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit, und zwar der natürlich gemessenen, eine fundamentale Voraussetzung.

5. Die Ablenkung der Lichtstrahlen beim Vorbeigehen an der Zentralmasse läßt sich auch als Perihelbewegung, wie bei den Planeten, deuten.

6. Die Abweichung von der Euklidischen Geometrie ist für das Sonnensystem äußerst gering.

E. Wiechert, Perihelbewegung des Merkur . . . (Gött. Nachr. p. 124, 1916, Phys. ZS., Bd. 17, p. 442, 1916). Es werden Erklärungsmöglichkeiten diskutiert, die die allgemeine Relativitätstheorie nicht voraussetzen. Als Zentralkraft K wird, ebenso wie für ein Elektron, gesetzt

$$\mathfrak{K} = m \frac{d}{dt} \frac{v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = k \cdot \frac{M m}{r^2}$$

Hieraus folgt für die Perihelbewegung pro Umlauf

Digitized by Google

$$D_\varphi = \frac{(4-3)\,\pi\,k^2\,M^2}{f\cdot c^2}$$

was bei Merkur in 100 Jahren den Betrag erreicht:

$$D_{100}\cdot\varphi'' = 7\cdot 1''$$

Der beobachtete, etwa 7 mal so große Wert

$$D_{100}\cdot\varphi'' = 45'' \pm 5''$$

würde folgen, wenn man in der Differenz $(4-3)$ in der Gleichung für D_φ statt -3 den Wert $+3$ einführte. Dies würde bedeuten, daß die von der Änderung des Ausdrucks für die Energie gegenüber der klassischen Mechanik herrührende Wirkung ihrem Vorzeichen nach umzukehren wäre.

Ansätze hierzu werden gemacht und diskutiert; Verf. faßt das Ergebnis dahin zusammen, daß für die theoretische Erklärung der Perihelbewegung des Merkur vielerlei verschiedene Wege offen stehen. Ein Vergleich mit den Einsteinschen Näherungsformeln ergibt wesentliche Unterschiede. Zum Schlusse wird gezeigt, daß die Theorien von Abraham, Mie und Nordström die Perihelbewegung nicht erklären.

J. Droste leitet (Versl. K. Ak. v. Wet., Bd. 25, p. 163, 1916) für das Feld eines einzigen Zentrums in der Einsteinschen Theorie der Gravitation die Differentialgleichungen aus dem Hamiltonschen Prinzip ab. Die Symmetrieeigenschaften des Feldes ermöglichen, die g_{ab} für $a \neq b$ zum Verschwinden zu bringen. Die Integration liefert für das vierfach ausgedehnte Bogenelement

$$ds^2 = \left(1 - \frac{\alpha}{r}\right) dt^2 - \frac{dr^2}{1-\frac{\alpha}{r}} - r^2\,(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d\varphi^2),$$

wo t die Zeit, ϑ und φ polare Raumgrößen, r den vierdimensionalen „Abstand" vom Mittelpunkt und α eine von den Eigenschaften der Mittelpunktsmasse abhängige Konstante bedeuten.

Es zeigt sich: Die Bewegung in einer Ebene erfolgt durch das Zentrum. Für einen ruhenden Massenpunkt

$$(\dot r = 0,\ \dot\varphi = 0)$$

ist die Radialbeschleunigung

$$\ddot r = -\frac{\alpha}{2r^2}\left(1 - \frac{\alpha}{r}\right)$$

Hieraus folgt, daß die Radialbeschleunigung $\ddot r$ für $r = \alpha$ und $r = \infty$ gleich Null ist und für $r = \frac{3}{2}\alpha$ den Höchstwert erreicht.

Für $r > \frac{3}{2}\alpha$ ist eine Kreisbewegung möglich, in der

$$\dot\varphi^2 = \frac{\alpha}{2r^3}$$

Für $\varphi = 0$ gibt es je nach dem Werte von A dreierlei Radialbewegung.

Digitized by Google

($\frac{1}{\sqrt{A}}$ ist die Energie des Massenpunktes.) 1. Für $A > 1$: Abstoßung bis zu $r = 2Aa/(2A-1)$, sodann Anziehung, die sich wieder in Abstoßung verkehrt. Der Punkt kehrt um bei $r = Aa/(A-1)$ und die Bewegung endet asymptotisch in $r = a$.

2. Für $1 > A > \frac{1}{2}$ Die Beschleunigung hat den Wert Null für $r = \infty$, $r = 2Aa/(A-1)$, und $r = a$. Im ersteren Intervall herrscht Anziehung, im letzteren Abstoßung. Die Bewegung beginnt bei $r = \infty$ und endet in $r = a$ oder umgekehrt.

3. Für $A < \frac{1}{2}$ ergibt sich nur Abstoßung und die Bewegung endet nur in $r = \infty$.

In einer folgenden Abhandlung (Versl. K. Ak. v. Wet. Bd. 25, p. 460, 1916) behandelt der Verfasser analog das Feld von n sich bewegenden Zentren.

Eine bemerkenswerte vorrelativistische Arbeit von Paul Gerber über „Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation" gelangte in den Ann. d. Phys., Bd. LII, p. 415, 1917 zum Abdruck. Es wird eine einfache Modifikation des Gravitationsgesetzes für den Fall der relativen Bewegung der gravitierenden Massen gegeneinander vorgenommen, die für die Ruhe wieder in das Newtonsche Gravitationsgesetz übergeht. Es wird gezeigt, daß unter der Wirksamkeit dieses modifizierten Gravitationsgesetzes eine Perihelbewegung der Planeten eintreten muß. Setzt man den Wert der Perihelbewegung des Merkur (41" im Jahrhundert) ein für die die vorrelativistische Physik keinerlei Erklärung beizubringen ver, mochte, so ergibt sich als Wert der hypothetisch eingeführten Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation $3{,}055 \cdot 10^{10}$ cm, also genau die Lichtgeschwindigkeit. „Ob und wie sich die Theorie Gerbers mit den Grundgleichungen der Elektrodynamik zu einer einheitlichen Theorie verschmelzen läßt", bemerkt E. Gehrcke hierzu, „ist eine schwierige Frage, die noch der Lösung harrt". Einige daraufhin in den Annalen erschienenen Aufsätze opponierten zum Teil recht lebhaft, indem sie die Grundannahmen Gerbers über das Potential als unzulässig bezeichnen. Eine objektive Kritik der Gerberschen Arbeit, die schon aus dem Jahre 1903 stammt, reproduziert S. Oppenheim (Ann d. Phys. Bd. 53, p. 163, 1917.

Über den physikalischen Sinn der Relativitätspostulate von Erich Kretschmann (Ann. d. Phys. Bd. 53, p. 575, 1917). „Nach dieser (Fassung des Relativitätspostulates nach Kretschmann) ist ein solches Postulat nur dann erfüllt, wenn die von ihm geforderte Relativität des Bezugssystems notwendig und durch keine Ausdruckform der Naturgesetze zu vermeiden ist, während nach Einstein dem allgemeinen Relativitätspostulate schon genügt ist, wenn die allgemeine Gleichberechtigung aller Bezugssysteme nur möglich und zum Ausdrucke gebracht ist". „Eine physikalische Theorie, ... welche den invarianten metrischen Charakter der (Raum-, Zeit-) Mannigfaltigkeit ..... als prinzipiell beobachtbar hinstellt, kann keinem weiteren Relativitätpostulate genügen, als dem der ursprünglichen Einsteinschen Relativitätstheorie. Diese Theorie

Digitized by Google

erscheint somit im Lichte der hier vertretenen Auffassung ..... als die Erfüllung des weitesten Relativitätspostulates, dem unter der bereits genannten Voraussetzung, daß die durch die Weltextremalen bestimmten invarianten Weltkrümmungsverhältnisse irgendwie prinzipiell beobachtbar seien, überhaupt genügt werden kann.

Das entgegengesetzte Extrem ist verwirklicht in der neuen Einsteinschen Theorie, die physikalisch gar kein Relativitätspostulat erfüllt."

M. Walker und W. W. Stainer berichten über einen Versuch, betreffend die Existenz gegenseitiger Induktion zwischen Massen. (Phil. Mag. [6], Bd. 32, p. 592, 1916). An 21 m langen, $^1/_4$ mm dicken Stahldrähten war eine Scheibe bifilar aufgehängt, gegen Erschütterungen und Luftströmungen gut geschützt. Darunter konnte ein horizontales Schwungrad mit hoher Tourenzahl rotieren. Während der halben Schwingungsdauer (1230 sek.) der Scheibe wurde das Schwungrad laufen gelassen, dann rasch gebremst und im entgegengesetzten Umlaufsinn angetrieben. Dies wurde mehrfach im Takt wiederholt, um „Resonanz" hervorzurufen. Das Verhältnis der Änderungen der Winkelmomente der Scheibe und des Schwungrades war kleiner als $5 \cdot 10^{-10}$. Nach den theoretischen Ableitungen von Einstein und Großmann ist der hier gesuchte Effekt so klein, daß er mit den bisher bekannten Hilfsmitteln nicht beobachtet werden kann.

Bücherbesprechungen.

Walden, P. — *„Optische Umkehrungserscheinungen (Waldensche Umkehrung)."* Bd. 64 der Sammlung: Die Wissenschaft, Einzeldarstellungen aus der Naturwissenschaft und der Technik. Herausgegeben von E. Wiedemann. 214 Seiten. Braunschweig 1919. Verlag Vieweg & Sohn.

Das vorliegende Buch behandelt das von dem Autor im Jahre 1896 entdeckte, jetzt allgemein unter der Bezeichnung „Waldensche Umkehrung" bekannte Phänomen. Es enthält eine Zusammenstellung des bisherigen Beobachtungsmaterials, sowie der verschiedenen Theorien und Erklärungsversuche der Erscheinung, die ebenso großes theoretisches wie praktisches Interesse für die Stereochemie bietet, als sie nach der van t'Hoffschen Theorie über das asymmetrische Kohlenstoffatom nicht zu erwarten war und praktisch die Möglichkeit bietet, eine optisch aktive Substanz in ihren Antipoden zu verwandeln, ohne erst die Razemverbindung herzustellen und diese zu spalten. Besonders durch Emil Fischers experimentelle Untersuchungen und theoretische Betrachtungen wurde die Bedeutung des Phänomens in das rechte Licht gerückt. Auch die Erscheinung der Razemisierung steht zu den Walden'schen Inversionserscheinungen in Beziehung und wird in den Kreis der Erörterung gezogen. Neue theoretische Deutungsversuche der Waldenschen Umkehrung werden nicht gegeben, vielmehr wird mit Recht betont, daß trotz des bisherigen recht beträchtlichen Versuchsmaterials eine befriedigende theoretische Erklärung noch

Digitized by Google

aussteht, die eine Vorhersage des Effektes bei den in Frage kommenden Umsetzungen ermöglichen sollte. Die Erklärungsversuche verschiedener Autoren werden aber diskutiert und auf ihre Unzulänglichkeit verwiesen. Das Buch orientiert den Leser vorzüglich über die Entwicklungsgeschichte, das Versuchsmaterial und den gegenwärtigen Stand der Forschung über die Waldensche Umkehrung. E. Benary.

Cohn, Georg. — „*Die Carbazolgruppe.*" 317 Seiten. Leipzig 1919. Verlag Georg Thieme.

Die Monographie schildert einleitend ausführlich die synthetischen Herstellungsmethoden für Carbazol und seine Derivate und gibt eine sorgfältig zusammengestellte Übersicht über Gewinnung und Eigenschaften der einzelnen Stoffe. Für die Technik von Interesse sind eine Anzahl von Farbstoffen der Gruppe, wie Carbazolgelb und eine Reihe von Schwefelfarbstoffen, zu denen die Hydronfarbstoffe gehören. Das Buch gewährt einen guten Überblick über das bisherige Tatsachenmaterial und kann bei vollständiger Literaturangabe unter Berücksichtigung auch der Patentliteratur dem wissenschaftlichen wie technischen Chemiker auch zum Nachschlagen der Literatur empfohlen werden. E. Benary.

Diels, Hermann. — *Antike Technik.* 7 Vorträge. 2. erweiterte Auflage, 243 Seiten mit 78 Bildern, 28 Tafeln und einem Titelbild. Verlag G. B. Teubner, Leipzig und Berlin. 1920, Mk. 11.—

Der Vertreter der klassischen Philologie an der Berliner Universität. Hermann Diels, hat bereits in einer Reihe von Aufsätzen auf die großen Leistungen der antiken Technik aufmerksam gemacht, die der heutigen Welt meist zu wenig bekannt geworden sind. Verfolgt man jedoch an Hand dieses Buches die vielseitigen technischen Leistungen, insbesondere des griechischen Volkes, so erkennt man, daß in der Tat die moderne Technik zu einem nicht unbeträchtlichen Teil auf den Ergebnissen des Altertums aufgebaut ist, daß also ein enger Zusammenhang zwischen der alten Welt und der heutigen Welt besteht. Selbst auf dem Gebiete der Chemie, die man im allgemeinen als eine durchaus moderne Wissenschaft betrachtet, finden sich derartige Beziehungen in geradezu überreicher Fülle. Gerade in der letzten Zeit sind verschiedene neue Beweise hierfür erbracht worden, die man bei dem Studium neu aufgefundener Papyri entdeckt hat. Wenn auch die moderne chemische Technik im wesentlichen Massenfabrikation darstellt, gegenüber der Kleinfabrikation der alten Welt nach sorgfältig ausgearbeiteten und möglichst streng geheim gehaltenen Rezepten, so ist doch auch hier ein gewisser Zusammenhang deutlich erkennbar. Im einzelnen behandeln die inhaltlich in sich abgeschlossenen Vorträge, die in erster Auflage kurz vor dem Kriege im Jahre 1914 erschienen sind, folgende Probleme: Wirtschaft und Technik bei den Hellenen, antike Türen und Schlösser, Dampfmaschinen, Autos und Taxameter, die antike Telegraphie, die antike Chemie und endlich die antike Uhr. Obwohl die Vorträge auch den höchsten Ansprüchen philologischer Gründlichkeit entsprechen was aus den zahlreichen zum Teil außerordentlich eingehenden Anmerkungen besonders hervorgeht, wird auch der Nichtphilologe bei der Lektüre dieses Buches das Gefühl einer in jeder Hinsicht anregenden Darstellung haben. Besonders an-

Digitized by Google

genehm berührt auch der humane Geist, der das ganze Buch erfüllt und der wohl als eine Folge eines wirklich gründlichen klassischen Studiums angesehen werden darf. H. Grossmann.

Berndt, G. — *Physikalisches Wörterbuch.* Teubners kleine Fachwörterbücher, Band 5, 200 Seiten mit 81 Figuren im Text Verlag von B. G. Teubner, Leipzig und Berlin. Mk. 10.—

Ein alphabetisches Wörterbuch der Physik, das nicht zu umfangreich ist, fehlte bisher. Das vorliegende Wörterbuch füllt daher eine Lücke aus und ist besonders für denjenigen von Interesse, der sich schnell über physikalische Fragen informieren will, ohne größere Lehrbücher zu Rate zu ziehen. Im allgemeinen ist bei der Anordnung der Worte das Verfahren beachtet worden, zuerst die Frage besonders ethymologisch zu erklären und hierbei eine kurze Definition und falls erforderlich eine eingehendere Erklärung folgen zu lassen. Auch kurze biographische Notizen sind in dem Wörterbuch enthalten. Zum Schluß ist eine literarische Übersicht gegeben, um auch denen, die sich über ein Teilgebiet im Zusammenhang unterrichten wollen die nötigen Hinweise zu geben. Eine besondere Vorbildung wird nicht vorausgesetzt und das Hauptaugenmerk ist daher auf eine gute populäre Darstellung gelegt worden. Auch die Ausstattung und die Abbildungen sind durchaus zu loben, so daß man das Wörterbuch besonders auch als Grundlage für Repetitorien für Nichtphysiker empfehlen kann.

H. Grossmann.

Bucherer, H. Th. — *Die Teerfarbstoffe mit besonderer Berücksichtigung der synthetischen Methoden.* 2. Aufl., 159 Seiten. Berlin und Leipzig, 1920, Vereinigung wissenschaftlicher Verleger, Walter de Gruyter & Co.

Die kleine Schrift von Prof. Bucherer, der sich in der Farbenindustrie theoretisch und praktsich viele Jahre hindurch erfolgreich betätigt hat, hat in kurzer Zeit so viele Leser gefunden, daß eine Neuauflage nach verhältnismäßig kurzer Zeit nötig gewesen ist. Im wesentlichen eignet sich ja eine solche kürzere Darstellung hauptsächlich zur Einführung in das theoretische Gebiet der Farbstoffchemie. Aber auch für Repetitorien im Hochschulunterricht kann die Schrift von Bucherer aus der bekannten Göschen'schen Sammlung durchaus empfohlen werden. Verhältnismäßig etwas zu knapp gehalten, erscheint nur der Schlußabschnitt über Färben und Drucken sowie die Abschnitte und die Echtheit der Färbungen.

Vielleicht könnte bei einer Neuauflage dieser Teil etwas ausführlicher behandelt werden. Didaktisch erscheint aber auch der zweite Teil des Buches über die Zwischenprodukte besonders gut gelungen und ebenso auch die Ausführungen über die Einteilung der Farbstoffe nach besonderen Gruppen. Das ganze Buch eignet sich jedenfalls ganz besonders als Vorstufe zu den ausführlicheren Werken über die Chemie der Teerfarbstoffe, die in einem Literaturverzeichnis noch besonders aufgeführt sind.

H. Grossmann.

Sommerfeld, Arnold. — „*Atombau und Spektrallinien.*" Braunschweig 1919, bei F. Vieweg u. Sohn. X + 550 S.

Als die Chemie nicht mehr mit den ursprünglichen bescheidenen Schatz on Entlehnungen aus der Physik für ihre Zwecke auskommen konnte, zweigte sich die physikalische Chemie ab, um chemische Aufgaben unter Heranziehung umfangreicherer physikalischer Hilfsmittel und Vorstellungs-

Digitized by Google

weisen zu lösen. Aber das vorliegende Werk zeigt, daß jetzt wieder der Punkt erreicht ist, wo auch diese Arbeiten nicht ausreichen, so daß es wieder die reinen Physiker sind, und dieses Mal zum guten Teile sogar die mathematischen, die chemische Strukturprobleme nach Methoden zu lösen unternehmen, die nicht nur den reinen, sondern selbst den sogenannten physikalischen Chemiker fremdartig genug anmuten. Das gilt besonders hier, wo es sich nicht mehr um die Struktur des Moleküls, sondern um diejenige des Atoms handelt. Die Methoden sind dabei überwiegend optisch, wie das schon im Titel zum Ausdruck kommt, der die Spektrallinien als Untersuchungsmethode dem Atombau als Untersuchungsobjekt gegenüberstellt. Die Optik beschränkt sich dabei freilich nicht auf das gewöhnliche sichtbare Spektrum etwa unter Hinzuziehung der benachbarten ultraroten und ultravioletten Gebiete, sondern sie zieht ausdrücklich auch die Röntgenstrahlen, also Wellen von ganz anderer Größenordnung hinzu. Auch geladene Massestrahlen, α- und β-Strahlen, werden wenigstens kurz in der Einleitung berücksichtigt. In den zwei ersten Kapiteln wird zusammengestellt, was wir auch ohne die optische Methode, hauptsächlich auf Grund der Tatsache der Radioaktivität, über das Wesen des Atoms wissen. Sie gipfeln in der Herausarbeitung des Begriffes der Kernladungszahl als Grundlage eines neuen natürlichen Systems der chemischen Elemente, das sich von dem klassischen hauptsächlich durch die Isotopie unterscheidet. Die Lauesche Entstehung der Interferenz der Röntgenstrahlen, die das dritte Kapitel eröffnet, zeigt dann in den charakteristischen Röntgenstrahlen der Elemente Lebensäußerungen der Atome, die aus sehr viel tieferen Schichten herrühren, als wir solche mit Hilfe der gewöhnlichen optischen Spektren zu beobachten gewöhnt waren, und die außerdem so einfach und regelmäßig gebaut sind, daß sie ohne weiteres die Ordnungszahl des betreffenden Elements zu ermitteln gestatten. Dennoch sind es nicht die Röntgenspektren, sondern die allbekannten optischen Serienspektren, an denen sich die besonderen Eigentümlichkeiten der Mechanik und Elektrodynamik des Atoms zeigten. Die Balmerserie des Wasserstoffs ist es, an die die sohrsche Quantentheorie der Spektralerscheinungen anknüpft und die uns zum ersten Male ein Atommodell gegeben hat, das an Bestimmtheit der kinematischen Vorstellungen und der physikalischen Gesetze, die es beherrschen, mit der Newtonschen Astronomie zu wetteifern vermag. Ja, es erheben sich hier geradezu die typischen Probleme der rechnenden Astronomie, aus dem Planetarischen ins Atomistische übersetzt, vom Zweikörperproblem bis zum noch ungelösten Vielkörperproblem. Die allgemeine Quantentheorie der Atome, die den Gegenstand des 4. Kapitels bildet, wird im 5., das die Theorie der Feinstruktur behandelt, durch Einführung relativ-theoretischer Betrachtungen ergänzt, die sich infolge der hohen intraatomistischen Elektronenbewegungen als nötig erweisen. So finden die beiden großen Entwicklungsrichtungen, die in der letzten Zeit die Mechanik über ihre klassische Grundlage hinaus erweitert haben, in der Atomstruktur ihren Ausdruck. Das 6. Kapitel über Wellentheorie und Quantentheorie nimmt zu der schwierigen Frage Stellung, wie das diskontinuierliche System der Quanten in die klassische Wellenoptik einzugliedern ist. Da das Werk seiner Absicht nach für nicht eigentlich mathematisch-physikalische Leser bestimmt ist, sind die schwierigen mathematischen Betrachtungen in einem besonderen Schlußabschnitt vereinigt, wo sie im Zusammenhang gelesen — oder auch

Digitized by Google

überschlagen werden können. Jedenfalls ist zu wünschen, daß jeder Chemiker, soweit als irgend möglich, sich mit diesem Werke vertraut macht, in dem die erstaunlichen Resultate des neueren Studiums der Atomstruktur von Meisterhand dargestellt sind. Byk.

Luckey. P. — „*Einführung in die Nomographie. Zweiter Teil: Die Zeichnung als Rechenmaschine.*" Mathematisch-Physikalische Bibliothek, Bd. 37. B. S. Teubner, Leipzig und Berlin, 1920.

Von den graphischen Rechenmethoden hat sich bisher eigentlich in weiterem Umfange nur der Rechenschieber durchgesetzt. Verf. sucht an praktischen Beispielen zumeist aus der Technik von den Vorzügen der komplizierteren graphischen Verfahren, die durch die fabrikmäßige Herstellung von Koordinatenpapier nach Art der logarithmischen eine Anwendungsmöglichkeit gefunden haben, zu überzeugen. Byk.

Kuenen, J. P. — „*Die Eigenschaften der Gase (Kinetische Theorie/Zustandsgleichung).*" Band III des Handbuchs der allgemeinen Chemie, herausgegeben von Wilh. Ostwald und Carl Drucker. Leipzig 1919, Akademische Verlagsanstalt m. b. H., (VIII + 448 S.).

Das Werk stellt sich als eine Erweiterung und Neubearbeitung der bekannten Monographie der gleichen Verf. über die Zustandsgleichung vom Jahre 1907 aus der Sammlung „Die Wissenschaft" dar. An Umfang hat dabei mehr die kinetische Theorie, als die eigentliche Zustandsgleichung gewonnen, was ja auch im Titel zum Ausdruck kommt. Dann aber werden die nicht unmittelbar auf die Zustandsgleichung zurückführbaren Eigenschaften der Gase, die früher lediglich in Zusammenhang mit den Theorien der übereinstimmenden Zustände entwickelt wurden, selbständig dargestellt, und zwar unter eingehender Schilderung der experimentellen Methoden. Die so neu entstandenen Abschnitte umfassen die innere Reibung, Wärmeleitung und Diffusion, also die drei üblichen Hauptabschnitte der kinetischen Dynamik der Gase, sowie Transpiration, Lichtbrechung, Dielektrizitätskonstante, magnetische Susceptibilität, magnetische Drehung der Polarisationsebene, Zeemaneffekt und Spektralanalyse. Dadurch entsteht ein gewisser elektrodynamischer Einschlag in die sonst auf dem Boden der Mechanik stehende Theorie der Eigenschaften der Gase. Sofern hier der atomistische und molekulare Aufbau in Betracht kommt, ist keine so einheitliche Behandlung möglich wie in der rein mechanischen kinetischen Theorie und bei der Zustandsgleichung. Dadurch, daß die letztere, trotzdem sie fast die Hälfte des Werkes umfaßt, äußerlich nur als ein Doppel-Kapitel (das XIII. und XV.) behandelt wird und keine andere Unterteilung wie in 122 Paragraphen erfährt, ist die Übersichtlichkeit geringer geworden, als in der früheren Monographie des Verf. Es ist dies bedauerlich, weil der Inhalt nicht nur durch das in den letzten Jahren hinzugekommene experimentelle Material erweitert, sondern auch durch weiteres Eingehen auf thermodynamische Theorien, wie etwa die Gibelschen Flächen, vertieft worden ist und weil dadurch vielleicht mancher Leser von dem nicht ganz leichten, aber sehr lohnenden Studium dieses Abschnittes abgehalten werden wird. Der Bedeutung des Theorems der übereinstimmenden Zustände über jede spezielle Zustandsgleichung hinaus ist durch Absonderung dieses merkwürdigen Satzes in einem besonderen Kapitel Rechnung getragen.

Byk.

Digitized by Google

Digitized by Google

Fortschritte der Chemie, Physik u. physikalischen Chemie

Bd. XVI. 15. Januar 1921. No. 4/5.

Elektrochemie.

(Vom 1. Januar 1915 bis 31. Dezember 1919.)

Von

K. Arndt.

1. Leitfähigkeit und Überführungszahl.

A. Leitfähigkeit wässeriger Lösungen.

Mit Messungen an sehr verdünnten Lösungen hat sich E. W. Washburn (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 39, p. 235—245; Bd. 40, p. 106—158) beschäftigt. Wegen der Schwierigkeiten, welche bei diesen Grenzlösungen zu überwinden sind, untersuchte er nach dem Vorgange von Kohlrausch nochmals die Bedingungen, von denen die Empfindlichkeit des Meßverfahrens abhängt, nämlich die Abstimmung des Telephons, die Frequenz des Wechselstromes usw. Auch auf die Herstellung des Leitfähigkeitswassers verwandte er große Sorgfalt (vgl. J. Kendall, Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 1450). Er benutzte „ultrareines" Wasser in großen Meßzellen aus Quarzglas und schaltete alle unvermeidlichen Fehler rechnerisch nach Möglichkeit aus. Aus seinen Messungen leitete er die Grenzwerte für unendliche Verdünnung unter der Annahme ab, daß auch die Konstante des auf das Ionengleichgewicht angewendeten Massenwirkungsgesetzes sich mit zunehmender Verdünnung stetig einem Grenzwert nähert. In diesem Sinne läßt sich nämlich auf alle Salze mit einwertigen Ionen das Massenwirkungsgesetz anwenden; sie besitzen die gleiche Ionisationskonstante. Für Chlorkalium ergab sich $\Lambda\infty$ zu 129.64.

Die Leitfähigkeit einiger weinsaurer Salze, nämlich von Calcium-, Dinatrium-, Dikalium- und Bariumtartrat, ist von Th. Paul (ZS. f. Elekt., Bd. 21, p. 544—547) gemessen worden, als er das „Entsäuern" des Weins durch Kalkzusatz studierte. Für die drei ersten Salze fand er die Gleichung gültig:

$$\Lambda\infty - \Lambda = k \cdot \sqrt[3]{1000\,\eta}$$

worin η die Äquivalentkonzentration, Λ die zugehörige Äquivalentleitfähigkeit und k eine empirische Konstante bedeutet. Für das neutrale Calciumtartrat ist k = 357.8, $\Lambda\infty$ = 112.2. Die Beweglichkeit des Weinsäureanions ergab sich bei 18° für $\frac{1}{2}\ C_4H_4O_6'$ zu 55.6.

Die Leitfähigkeit einiger Gemische von Salzen hat S. Sandonnini (Gazz. chim. ital., Bd. 46, H. II, p. 205) gemessen und gleichzeitig nach der Mischungsregel aus den einzelnen Leitfähigkeiten berechnet. Bei Salzpaaren, welche Komplexe bilden, z. B. NaCl und $HgCl_2$, wich die beobachtete von der berechneten Leitfähigkeit stark ab.

Die Leitfähigkeit von gesättigten, stark schwefelsauren Kupfersulfatlösungen ist von H. M. Goodwin und W. G. Horsch (Met. Chem. Eng., Bd. 21, p. 181) im Bereich von 0,15 bis 3,14 Grammäquivalent H_2SO_4 im Liter

Digitized by Google

bestimmt worden. Diese Zahlen sind für die technische Kupferraffination wertvoll.

J. Boeseken (Rec. trav. chim. Pays. Bas., Bd. 37, p. 130—161, 165—178) hat den Einfluß bestimmt, welchen Glykolsäure und andere Oxysäuren, Harnstoff und andere Stickstoffverbindungen auf die Leitfähigkeit der Borsäure ausüben und daraus Schlüsse auf die Konstitution jener Verbindungen gezogen.

Die Beweglichkeit einer Anzahl mehrwertiger Metallionen ist von A. Heydweiller (ZS. f. phys. Ch., Bd. 89, p. 281—286) neu berechnet worden. Um die hierfür notwendigen Werte von $\Lambda\infty$ zu ermitteln, bediente er sich einer von Kohlrausch angegebenen Regel, nach welcher bei Elektrolyten mit wenigstens einem einwertigen Ion Λ nahezu gradlinig mit $\sqrt[3]{\eta}$ wächst. Auf diese Weise leitete er folgende Werte für die Beweglichkeiten bei 18° ab:

½ $Ba^{··}$	27,9	½ $Fe^{··}$	45,3
½ $Ni^{··}$	44,2	⅓ $Fe^{···}$	61,2
½ $Co^{··}$	43,0	½ $Al^{···}$	40,4
½ $Mn^{··}$	44,1	⅓ $Cr^{···}$	44,9

Die Überführungszahl von $Fe^{··}$ und $Fe^{···}$ sind durch A. Stepniczka-Marincovic und K. Hopfgartner (Chem. Ztg., p. 718, 1915) in Chloridlösungen möglichst genau gemessen worden. Für $Fe^{··}$ fanden sie z. B. beim Gehalt von 0,988 Grammäquivalent auf 1000 g Wasser die Überführungszahl 0,300 und beim Gehalt 0,494 die Zahl 0,326; für $Fe^{···}$ ergab sich beim Gehalt 1,242 die Überführungszahl 0,292 und bei 0,444 Äquivalent die Zahl 0,359. Daraus folgten die Beweglichkeiten bei 18° für ½ $Fe^{··}$ zu 46 und für ⅓ $Fe^{···}$ zu 43. Die vom Äquivalent $Fe^{··}$ mitgeführten Wassermole berechnen sie zu 60, bei $Fe^{···}$ dagegen nur zu 21.

L. Gomez (Ann. Soc. Espan. Fis. Quim., Bd. II, H. 17, p. 24—49) hat für Uranylnitrat Leitfähigkeit und Überführungszahl bestimmt. Innerhalb der Konzentrationen von 0,0024 bis 0,074 stellte sich das Minimum der Überführungszahl bei etwa 0,015 Mol im Liter ein. Verf. nimmt an, daß unterhalb 0,01 Kationen $UO_2^{··}$ auftreten, daß dagegen oberhalb 0,07 Mol. das Metallradikal ganz in das Anion übergegangen ist.

Um den Einfluß, welchen die Überführung des Lösungsmittels selber auf die nach Hittorf ermittelte Überführungszahl des Cäsiumions ausübt, zu beseitigen, benutzten E. H. Washburn und E. P. Millard (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 37, p. 694—699) den von Washburn angegebenen Kunstgriff, einen passenden Nichtelektrolyten, und zwar Raffinose, der Lösung zuzusetzen. Aus der Änderung des Raffinosegehaltes folgerten sie die Verschiebung des Wassers und fanden mit Berücksichtigung dieses Faktors die „wahre" Überführungszahl des Cäsiumions zu 0,491 bei 25°. Bei Durchgang von 1 F. werden vom Strom 0,3 Mol. H_2O zur Kathode verschoben.

B. Leitfähigkeit nichtwässeriger Lösungen.

In alkoholischer Lösung hat A. R. Normand (Journ. Chem. Soc., Bd. 107, p. 285—290) die Leitfähigkeit von KJ bei tiefen Temperaturen untersucht. Er fand die spezifische Leitfähigkeit einer einprozentigen Lösung bei — 100° zu $K = 25{,}7 \cdot 10^{-6}$, bei — 50° zu $204 \cdot 10^{-6}$, bei 0° zu $778 \cdot 10^{-6}$. Als er bei — 98° die Lösung verdünnte, stellte sich der neue Leitfähigkeitswert binnen einer Minute ein; in dieser Zeit hatten sich also trotz der tiefen Temperatur schon die der Verdünnung entsprechende Zahl Ionen abgespalten.

Digitized by Google

F. G. Keyes und W. J. Winninghoff (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 1178) haben die Leitfähigkeit von NaJ in Propylalkohol und in Isoamylalkohol, von NH_4J in Isoamylalkohol bei verschiedenen Konzentrationen gemessen, und zwar unter besonderen Vorsichtsmaßregeln in luftleerem Gefäß. Ihr Befund bestätigte eine von Kraus aufgestellte Gleichung, welche den Zusammenhang zwischen der Konzentration c und dem Leitfähigkeitsverhältnis $\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ mit Hilfe von 3 empirischen Konstanten darstellt.

Lösungen von Chromylchlorid in Nitrobenzol sind von E. Moles und L. Gomez (ZS. f. Phys. Ch., Bd. 90, p. 599—601) untersucht worden; ihre Ergebnisse deuten auf Assoziation mit dem Lösungsmittel hin.

Trimethylammoniumjodid in Brom ist von E. H. Darby (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 40, p. 347—366) gemessen worden; hier fällt mit steigender Verdünnung die Äquivalentleitfähigkeit stetig. Trimethyl-p-tolylammoniumjodid ist in 13 Lösungsmitteln von Creyghton und Way (Journ. Franklin Inst., Bd. 187, p. 313—318) gemessen worden. Sie fanden die Jonessche Regel bestätigt, daß bei vergleichbaren äquivalenten Lösungen binärer Elektrolyte die Leitfähigkeit umgekehrt proportional dem Koeffizienten der inneren Reibung und direkt proportional dem Assoziationsfaktor des Lösungsmittels ist. Freilich wird die genaue Erfüllung dieser Regel durch Assoziation des gelösten Stoffes und andere Störungen beeinträchtigt. Die Nernst-Thomsonsche Regel, daß ein Lösungsmittel mit größerer Dissoziationskonstante den gelösten Stoff stärker dissoziiert, gilt nur angenähert. In Anilin, Chinolin und Pyridin hat J. N. Pearce (Journ. Phys. Chem., Bd. 19, p. 14—49) die Leitfähigkeiten ausgewählter anorganischer und organischer Salze zwischen 0 und 50° gemessen, ohne allgemeinere Gesetzmäßigkeiten zu finden.

In Gemischen von Äthylalkohol oder Methylalkohol mit Wasser bestimmten A. Doroschewski und S. Dworschantschik (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 46, p. 1676—1699) die Leitfähigkeit von KCl, NaCl, $BaCl_2$ und $Ba(NO_3)_2$, um die von mehreren Forschern angegebenen Formeln für die Änderung der Leitfähigkeit mit der Verdünnung zu prüfen. Sie fanden die Formel von Lanz-Cohen ungenau, die Arrheniussche Formel unbrauchbar und die Formel von Wakeman nur für Salze mit einwertigen Ionen passend.

In Äthylalkohol mit wachsendem Wasserzusatz hat H. Goldschmidt (ZS. f. phys. Ch., Bd. 91, p. 46) die Leitfähigkeit einer Anzahl organischer Säuren, z. B. Dichloressigsäure, gemessen. In allen Fällen änderte der Wasserzusatz die Leitfähigkeit in gleicher Weise. Die von Goldschmidt aufgestellte Gleichung enthält einen allen Säuren gemeinsamen Faktor $1 + 0{,}9\,n + 0{,}3\,n^3$, in welchem n der Wassergehalt des Alkohols bedeutet. Ebenfalls in wässerigem Alkohol hat H. Krumreich (ZS. f. Elekt., Bd. 23, p. 446—464) die Überführungszahl des Silberions ermittelt, und zwar unmittelbar nach Hittorf und außerdem mittelbar nach Nernst aus der EMK von Konzentrationsketten. Die wegen der sehr schlechten Leitfähigkeit schwierigen Messungen ergaben als Überführungszahl bei 40° in reinem Wasser 0,478; bei Alkoholzusatz bis 20% stieg sie auf 0,493; bei weiterem Zusatz fiel sie geradlinig bis auf 0,410 in absolutem Alkohol.

In dreifachen Gemischen von Wasser, Glyzerin und Aceton haben H. C. Jones, P. B. Davis und W. S. Putnam (ZS. f. phys. Ch., 90, p. 481

Digitized by Google

bis 509) die Leitfähigkeiten einiger Rubidium- und Ammoniumsalze gemessen. In Übereinstimmung mit ihren sonstigen Erfahrungen fanden sie auch bei diesen Lösungen, daß vor allem die Fluidität (d. h. der reziproke Wert der Zähigkeit) die Leitfähigkeit beeinflußt.

C. Leitfähigkeit geschmolzener Salze.

Die Leitfähigkeit von geschmolzenem AgCl, AgBr und AgJ ist neuerdings von R. Lorenz und A. Höchberg (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 94, p. 305 bis 316) gemessen worden. Sie fanden die spezifischen Leitfähigkeiten (in reziprokem Ohm auf c^3-Würfel) folgendermaßen:

Temperatur	AgCl	AgBr	AgJ
600°	4.44	3.39	2,17
700°	4.66	3.52	2.24
800°	4,81	3,63	2,30

Die Leitfähigkeiten steigen etwas rascher als gradlinig mit der Temperatur:

Die Leitfähigkeit von geschmolzenem Kaliumamid und Natriumamid haben Lothar Wöhler und Fr. Stang-Lund (ZS. f. Elekt., Bd. 24, p. 267—268) mit Hilfe einer Kapillare von Jenaer Glas gemessen. Sie fanden die spezifische Leitfähigkeit des Natriumamids bei seinem Schmelzpunkt 210° zu K = 0,59, die des Kaliumamids bei 340° (Schmelzpunkt 338°) zu K = 0,39.

Die Leitfähigkeit geschmolzener Salzpaare ist von C. Sandonnini (Atti R. Accad. dei Linc., Bd. 24. H. I, p. 616—621 und 842—849) untersucht worden. Für Gemische aus Bleichlorid und Bleibromid fand er bis zu 4% kleinere Werte, als sich aus den Leitfähigkeiten der beiden Salze nach der Mischungsregel berechnet, was er durch die Zurückdrängung der Dissoziation erklärt. Beim Gemisch der entsprechenden Silbersalze war dieser Unterschied höchstens 1,3%. Dagegen zeigte die Thalliumchlorid-Silberchlorid-Schmelze ein um 25% kleineres Leitvermögen als berechnet, was Verf. auf die Entstehung komplexer Moleküle zurückführt. Dieselben Salzpaare hat er auch in erstarrtem Zustande gemessen. Bei der festen Bleichlorid-Bromid-Mischung wiesen die Isothermen, welche die Änderung der Leitfähigkeit mit der Zusammensetzung darstellen, ein Minimum der Leitfähigkeit bei etwa dem Gemische äquivalenter Mengen auf. Das Gemisch der Silbersalze leitete bis 70 Molekülprozent Bromid etwas schlechter als der Mischungsregel entspricht, darüber hinaus etwas besser; bei 70% machte die Kurve einen Sprung. Bei Silberchlorid mit Thalliumchlorid zeigte die bei 200°, d. h. 100° unter dem Schmelzpunkte des eutektischen Gemisches, ermittelte Isotherme ein Maximum, welches diesem Gemische entspricht.

O. Lehmann (Ann. d. Phys., Bd. 57, p. 244—256) hat seine „flüssigen Kristalle" von ölsaurem Ammon der Wirkung des elektrischen Gleichstromes ausgesetzt. Wenn er sie in wässeriges Ammoniak einbettete, so wuchsen sie ohne Strom in diese Lösung myelinförmig hinein; bei Stromschluß bewegten sie sich nach dem positiven Pol. Verf. erklärt dies durch Ionenwanderung; es bilde sich dabei ein wasserreicheres Hydrat des Ammoniumoleats.

D. Leitfähigkeit fester Stoffe.

An Permutiten, jenen von R. Gans zum Zweck der Wasserenthärtung künstlich hergestellten Zeolithen, welche ihre Base (z. B. Natrium) in Berührung mit wässerigen Lösungen anderer Basen (z. B. Silber) leicht austauschen,

Digitized by Google

hat Günther Schulze (ZS. f. phys. Ch., Bd. 89, p. 168—178; ZS. f. Elekt., Bd. 25, p. 330—333) Leitfähigkeitsmessungen angestellt. Weil das Material aus kleinen Körnchen besteht, so mußte Schulze so verfahren, daß er den gepulverten Permutit in eine Lösung der gleichen Base (z. B. Natriumpermutit in Natriumnitratlösung) brachte und nun die Konzentration dieser Salzlösung so lange änderte, bis das Einbringen des Pulvers die Leitfähigkeit nicht mehr änderte. Dann war die Leitfähigkeit des Pulvers gleich jener der Lösung. Auf diese Weise fand er den spezifischen Widerstand der Alkalipermutite zu ungefähr 1500 Ohm, den der Erdalkalipermutite um 9000 Ohm. Zink-, Kadmium- und Manganpermutit leiten noch etwas schlechter, Bleipermutit sogar überaus schlecht; die Permutite des dreiwertigen Eisens, Chroms und Aluminiums zeigen dagegen unerwartet geringen Widerstand (320—730 Ohm). Bei Gemischen von Kalium- und Silberpermutit stimmt die Leitfähigkeit mit dem nach der Mischungsregel berechneten Werte überein, was annähernd auch für Natrium-Silberpermutitgemische gilt. Daraus folgert Schulze, daß diese Permutite annähernd gleich stark dissoziiert sind.

Bei manchen Substanzen nimmt die elektrische Leitfähigkeit beim Belichten zu; am bekanntesten ist diese Eigenschaft beim Selen. M. Volmer (ZS. f. Elekt., Bd. 21, p. 113—117) hat eine ganze Anzahl fester Substanzen auf ihre „lichtelektrische Leitfähigkeit" untersucht. Er fand sie verhältnismäßig groß z. B. bei Methylanthracen, α-Naphthol, Zinnober und gelbem Quecksilberoxyd; sehr stark war sie bei Jod, wo sie bis auf das 25fache des Dunkelwerts anstieg, und bei rotem Quecksilberoxyd. Nitrobenzaldehyd zeigte im Lichte dauernde rasche Zunahme der Leitfähigkeit, welche im Dunkeln nicht zurückging; in diesem Falle hatte sich also die Substanz im Lichte bleibend verändert. In fast allen Fällen war ein Zusammenhang zwischen Lichtempfindlichkeit und lichtelektrischem Leitvermögen zu ersehen. Verf. stellt sich die lichtelektrische Leitung in der Weise vor, daß Elektronen unmittelbar zwischen den benachbarten Molekülen übertreten, daß also hier die Elektronen nicht einmal vorübergehend frei, sondern nur gelockert, „partiell abgespalten" werden. Er sieht in seinen Beobachtungen eine Bestätigung der Theorie von Luther, welche eine solche Lockerung von Elektronen als Ursache photochemischer Umsetzungen annimmt.

2. Potentialmessungen.

G. N. Lewis, Th. B. Brighton und R. L. Sebastian (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 39, p. 2245—2261) haben die Wasserstoff- und die Kalomel-Normalelektrode sorgfältig gegeneinander gemessen. Für die Spannung der Kette:

$$H_2 \mid HCl(0{,}1 \text{ mol}) \mid HgCl \mid Hg$$

fanden sie bei 25° 0,3989 Volt. Das Potential ε_h der n-Kalomelelektrode ergibt sich hieraus zu — 0,2828.

Der Einfluß des Wasserstoffdruckes auf das Potential der Wasserstoffelektrode ist von N. E. Loomis und M. K. Meacham (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 2391) gemessen worden. Die von der Theorie geforderte Beziehung: $E = \frac{RT}{2F} \cdot \log\text{nat} \frac{H_2}{H'}$, worin H_2 und H' die Teildrucke des gasförmigen Wasserstoffes bedeuten, gilt in der Nähe des Atmosphärendruckes. Eine Druckänderung um 1 mm Quecksilber verschiebt das Potential um $1{,}75 \cdot 10^{-6}$ Volt.

Digitized by Google

Quecksilber in Merkuroperchloratlösung zeigt nach C. A. Linhardt (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 2356) das Potential — 0,7928 Volt.

Das Potential von Blei läßt sich wegen der leichten Oxydierbarkeit dieses Metalls nur sehr schwer genau bestimmen. Paul Günther (ZS. f. Elekt., Bd. 23, p. 197) löste die Aufgabe, indem er einen Platindraht in sehr verdünnter Bleiacetatlösung elektrolytisch mit sehr schwachem Strom verbleite, rasch den schlammigen Niederschlag abspülte und den Draht in die zur Messung vorbereitete Kette eintauchte. Derart fand er z. B. für die Kette: Blei, gesättigte Bleichloridlösung, Silberchlorid, Silber bei 15,2° die Spannung — 0,490 Volt. Anderseits läßt sich das Potential des Bleis leichter als das mancher anderen Metalle reproduzieren, weil das Blei als weiches Metall an seiner Oberfläche keine Spannungen aufweist. G. N. Lewis und Th. B. Brighton (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 39, p. 1906—1912) fanden mit Bleijodid als Elektrolyten das Potential des Bleis $\varepsilon = 0{,}4125$. F. H. Getman (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 40, p. 611—619) prüfte durch Potentialmessungen, ob das Blei allotrop ist. Er fand für Blei verschiedener Herkunft, Elektrolytblei, Bleiamalgam immer praktisch gleiche Werte, und zwar $\varepsilon = 0{,}4121$ und $\varepsilon_h = 0{,}1293$[1]). W. E. Henderson und G. Stegemann (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 40, p. 84—89) haben ebenfalls Bleipotentiale gemessen; sie fanden, daß Amalgame mit 2,5—6 % Pb konstantes Potential haben, und zwar bezogen auf die 0,1 n-Kalomelelektrode 0,4696 Volt.

A. A. Noyes und Ming Chow (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 40, p. 739 bis 763) haben das Potential des Wismuts in Wismutoxychlorid und des Kupfers in Kupferchlorürlösung zwischen 0 und 50° gemessen. Bei 25° fanden sie für Wismut — 0,1599 und für Kupfer — 0,1200 Volt.

Die Potentiale von Legierungen behandelt ein Aufsatz von G. Tammann (Nachr. d. Kgl. Gesellsch. d. Wiss. z. Göttingen, p. 345—372, 1917). Im Falle, daß Mischkrystalle auftreten und die Diffusion hinreicht, ändert sich das Potential stetig mit der Zusammensetzung. Wenn eine Legierung aus zwei Krystallarten besteht, so ist das Potential konstant, z. B. beim Kadmiumamalgam. Die Vorbehandlung der Legierung kann das Potential beeinflussen. Bei Silber-Gold-Legierungen, die weniger als 0,5 Moleküle Gold enthalten, wird durch Kochen mit Salpetersäure das Silber aus der Oberfläche entfernt und man erhält das Goldpotential; durch Abschmirgeln bringt man das Silber wieder an die Oberfläche.

Eine neue Anwendung dieser Betrachtungen bietet die Untersuchung von E. Bekier (Chem. Polski, Bd. 15, p. 119—131) über die Potentiale der Wismut-, Antimon-, Bleithallium- und Thallium-Antimon-Legierungen. Er folgert aus seinen Potentialmessungen, daß bei Wismut-Antimon eine stetige Reihe von Mischkrystallen vorliegt, daß bei Blei-Thallium ein weites Mischkrystallgebiet von 100 bis 12 % Pb reicht und daß bei Thallium-Antimon bis 16,5 % Sb das Potential des freien Thalliums, von 16 5 bis 90 % das konstante Potential einer Verbindung zwischen Sb und Tl herrscht und daß von 90 % Sb ab das Potential stetig abfällt, also Mischkrystalle vorliegen.

In ätherischer Äthylbromidlösung haben J. M. Nelson und W. V. Evans (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 39, p. 82) die Potentiale von Zink, Aluminium und Platin gemessen; sie fanden ähnliche Verhältnisse wie bei wässerigen Lösungen.

[1]) ε und ε_h sind, wie üblich, auf die Normal-Kalomel- und die Normal-Wasserstoffelektrode bezogen.

Digitized by Google

Das Potential des Broms wurde in Bromkaliumlösung von G. N. Lewis und H. Storch (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 39, p. 2544—2554) gegen die Kalomelelektrode und in Bromwasserstoffsäure gegen die Wasserstoffelektrode gemessen. Sie fanden bei 25° $E_h = -1{,}0872$.

Das Oxydationspotential Chromo-Chromisalz haben George Shannon Forbes und Hermann William Richter (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 39, p. 1140) an Quecksilberelektroden unter sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff gemessen; sie fanden

$$E = -0{,}400 + 0{,}065 \log \frac{Cr^{III}}{Cr^{II}}$$

bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode bei 0°. An Platinelektroden war das Potential um etwa 0,16 Volt niedriger und es entwickelte sich Wasserstoff.

G. A. Linhart (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 39, p. 615—621) prüfte nach, ob sich das Potential einer Kaliumferro-ferricyanidelektrode (bezogen auf die Kalomelelektrode) bei gegebener Chlorkaliumkonzentration der Gleichung fügt:

$$E = E^0 - 0{,}05914 \cdot \log \frac{(K_4 FeCy_6)}{(K_3 FeCy_6)(K.)(Cl')}$$

Er fand die Gleichung gültig, wenn die Konzentration des Chlorkaliums zwischen 0,2 normal und fast Sättigung liegt, und schlägt diese Elektrode zur Messung von Aktivitätsprodukten vor.

Den merkwürdigen Parallelismus, welcher zwischen der lichtelektrischen Empfindlichkeit der Metalle und ihrer Stellung in der Voltaschen Spannungsreihe besteht, führte F. Krüger (ZS. f. Elekt., Bd. 22, p. 365—377) darauf zurück, daß jene Empfindlichkeit auf einer Beladung mit Wasserstoff beruht, welcher sich auf dem blanken Metalle durch Zersetzung der es fast stets bedeckenden Wasserhaut bildet. Alle Umstände, welche die jene Zersetzung bewirkende Potentialdifferenz zwischen Metall und Wasserhaut vermindern, z. B. Inlösunggehen des Metalls, oder welche den entstandneen Wasserstoff beseitigen, z. B. Einwirkung von Ozon, verringern auch den lichtelektrischen Effekt. Je höher das Metall in der Spannungsreihe steht, um so größer also seine Lösungstension ist, um so stärker beladt es sich mit Wasserstoff und um so höher ist auch seine lichtelektrische Empfindlichkeit.

3. Elemente.

Beim Kadmium-Normalelement stimmte der Wert, welcher aus den Wärmetönungen der beteiligten Umsetzungen für die Energie dieser Kette berechnet wurde, bisher nicht mit dem aus der gemessenen EMK abgeleiteten Werte überein, und zwar betrug, wie E. Cohen und W. D. Heldermann (ZS. f. phys. Ch., Bd. 89, p. 287—293, 497—510, 728—732) mit Benutzung des neuesten Wertes für die Wattsekunde (0,2389 cal) und für F (96494 Coulomb) berechneten, dieser Unterschied rund 350 cal für Ketten mit 12,5 oder 10 v. H. Amalgam. Sie erklären nun diesen auffälligen Unterschied durch die Annahme, daß Cadmium mehrere allotrope Formen besitzt, und zwar nehmen sie auf Grund verschiedener EMK, welche das Cadmium je nach seiner Vorgeschichte besitzt drei Formen, α-, β- und γ-Cadmium, an. Das elektrolytisch bei Zimmertemperatur niedergeschlagene Cadmium hat die metastabile γ-Form und geht allmählich in die beständige α-Form über, wobei die EMK

Digitized by Google

um rund 3 Millivolt fällt. Für das γ-Cadmium fanden sie gegen 8 proz. Amalgam die EMK:

$E = 0{,}05047 - 0{,}000244\ (t - 25^0)$ Volt, für das α-Cadmium hingegen

$E = 0{,}04742 - 0{,}000200\ (t - 25^0)$ Volt. Aus diesen Formeln berechnet sich, daß beim umkehrbaren Übergang von γ- zu α-Cadmium 739 cal auf das Grammatom Cadmium frei werden, also 370 cal auf das Grammäquivalent, was dem oben erwähnten Unterschiede von 350 innerhalb der Meßgenauigkeit gleichkommt.

F. H. Getman (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 39, p. 1806—1816) hat dagegen nur zwei Formen des Cadmiums zwischen 0 und 100° beobachtet, als er die Kette

Cd | ½ gesättigte $CdSO_4$-Lösung | Amalgam mit 8% Cd

in einem größeren Temperaturbereich studierte.

Bei 37,5° ist die EMK am kleinsten; dies ist die Umwandlungstemperatur des Systems $Cd_\alpha \rightleftarrows Cd_\beta$.

L. W. Oeholm (Medd. Nobelinst., Bd. 5; C., Bd. I, p. 897—898, 1919) untersuchte die Kette

Cu oder Cu-Amalgam | $CuSO_4$-Lösung | Hg_2SO_4 | Hg

Um alle Verunreinigungen auszuschließen, stellte er sich das Kupfer elektrolytisch her und aus diesem das Kupfersulfat. Die EMK dieser Kette ist innerhalb 0,1 Millivolt reproduzierbar. Bei größeren Temperaturänderungen stellt sich aber das Gleichgewicht nur träge ein. Nach dem Nernstschen Wärmetheorem berechnete sich die EMK zu 0,3529, während 0,3500 Volt gemessen wurden.

Ganz eigenartige Konzentrationsketten haben W. Palmaer und K. Melander (ZS. f. Elekt., Bd. 21, p. 413—425) untersucht. Bei leichtlöslichen Salzen kommt man mit zunehmender Konzentration an einen Punkt, wo die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ einen höchsten Wert erreicht und dann wieder abnimmt. So kommt es, daß z. B. eine 1,5 normale und eine 11,8 normale wässerige Chlorlithiumlösung gleiche Leitfähigkeit besitzen, woraus die Verff. schließen, daß in beiden Lösungen den Ionen des Salzes gleiche Konzentration zukommt (wobei sie von dem nicht sehr ins Gewicht fallenden Unterschied der inneren Reibung beider Lösungen absehen). Man könnte deshalb erwarten, daß an der Berührungsfläche beider Lösungen kein merkliches Potentialgefälle auftritt. Tatsächlich fanden aber die Verff. ein Gefälle von 0,14 Volt, wobei die in die konzentriertere Lösung tauchende Elektrode sich positiv geladen zeigte. Sie erklären diese Tatsache durch die verschiedene Konzentration der H^+-Ionen des Wassers und berechnen aus dem beobachtenden Gefälle, daß in der konzentrierteren Lösung etwa 240 mal soviel Wasserstoffionen vorhanden sind, wie in der verdünnteren Chlorlithiumlösung. Entsprechende Versuche mit Chlorcalcium, dessen wässerige Lösung ebenfalls einen Gipfel der Leitfähigkeitskurve zeigt, lieferten das Ergebnis, daß in 10,0 n-Chlorcalciumlösung etwa 230 mal soviel Wasserstoffionen wie in 1,7 n-Lösung anzunehmen wären. Die Verff. betrachten diese Zahlen nur als Annäherungen und wollen diese Untersuchung über die „Dissoziation des Wassers in Salzlösungen" fortsetzen.

Mit der lichtempfindlichen Urano-Uranylsulfatkette hat sich G. Trümpler (ZS. f. phys. Ch., Bd. 90, p. 385—457) beschäftigt. Belichtet man die eine Elektrode und hält die andere im Dunkeln, so tritt der sogenannte Becquerel-

Digitized by Google

Effekt auf, eine Verschiebung des Potentials, welche Verf. dadurch erklärt, daß die das Dunkelpotential bestimmende Reaktion im Lichte durch andere Reaktionen zurückgedrängt wird; und zwar s hreibt Verf. den negativen Becquerel-Effekt dem Auftreten von fünfwertigem Uran, den positiven Effekt dem Auftreten von achtwertigem Uran im Lichtfelde zu. Es handelt sich aber um keine umkehrbare Verschiebung des Gleichgewichtes. Gewisse Zusätze können schon in kleiner Menge den Effekt stark beeinflussen; die gleichen Zusätze vermindern auch die Fluoreszenz der Uranylsulfatlösungen.

Der Becquerel-Effekt tritt auch an einer mit Oxyd bedeckten Kupferelektrode auf. A. Goldmann (ZS. f. Elekt., Bd. 21, p. 73—80; ausführlicher Ann. d. Phys., Bd. 44, p. 849—915) stellte fest, daß der lichtelektrische Strom von der Dicke der Oxydschicht und von der Art der Salzlösung, in welche die Elektrode taucht, nicht wesentlich beeinflußt wird. Das bei starker Belichtung eintretende Ermüden der Elektrode läßt sich dadurch, daß man sie auf und ab bewegt, fast ganz vermeiden; die Ursache liegt also in der die Elektrode berührenden Flüssigkeitsschicht. Goldmann hofft, diese Elektrode zu einem photochemischen Meßverfahren zu verwerten, und auf diesem Wege die Einflüsse zu ergründen, welche die Geschwindigkeit eines photochemischen Vorganges bedingen.

Mit dem Hypochlorit-Kohle-Element von Hofmann und Ritter (vgl. diese Fortschr., Bd. 10. p. 309) bes häftigen sich theoretische Erörterungen von A. Thiel (ZS. f. Elekt. Ch., Bd. 21, p. 325—329). Jenes Element war z. B. als folgende Kette aufgebaut:

Holzkohle in Natronlauge	Zwischenlösung	Platinelektrode in Natriumhypochloritlösung

Die Holzkohle war in eine Tasche aus Platindrahtnetz eingeschlossen; als Zwischenlösung diente Natronlauge oder Kochsalzlösung; dem Hypochlorit war, um seine Selbstzersetzung zu verzögern, Soda zugefügt. Während der Stromentnahme wird Kohle zu Kohlendioxyd verbrannt, und zwar, wie Hofmann und Ritter angeben, ungefähr gemäß dem Faradayschen Gesetze; vom verschwundenen Hypochlorit wurde etwa $^1/_5$ zur Stromlieferung ausgenutzt.

In dieser Kette sieht Verf. einen neuen Typus eines galvanischen Elements, den er „halbelektrochemisch" nennt, weil die Kohle nicht durch Übertragung von Ionenladungen, sondern durch eine gewöhnliche chemische Reaktion Strom liefere. Aber den Versuch von Hofmann und Ritter, die von ihrem Element erzeugte elektrische Energie in quantitative Beziehung zur freien Energie der Kohlenstoffverbrennung zu setzen, hält er für verfrüht. Denn es handelt sich hier nicht um ein das Potential bestimmendes Gleichgewicht zwischen Kohlenstoff, Sauerstoff und Kohlensäure, sondern die elektromotorische Kraft dieser Oxydations-Reduktionskette wird durch die Geschwindigkeit der Umsetzung bedingt. Die Hoffnung der Erfinder, durch Verbessern der Kohle das Element leistungsfähiger zu machen, teilt Verf. nicht, weil die Hauptschuld an der großen Trägheit des molekularen Sauerstoffs liegt.

Unterdessen haben K. Hofmann und B. Wurtmann (Ber., Bd. 51, p. 1526—1537; Bd. 52, p. 1185—1194; D.R.P. 310782) auf einem anderen Wege das große Problem, durch Verbrennen von Kohle oder Kohlengasen unmittelbar elektrische Energie zu gewinnen, in Angriff genommen, indem sie

Digitized by Google

eine von Kohlenoxyd umspülte Kupferelektrode benutzen. Teilweis oxydiertes Kupfer, das in Alkalilauge taucht, vermag nämlich, wie K. Hofmann (Ber., Bd. 51, p. 1334—1346) feststellte, rasch erhebliche Mengen Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd zu oxydieren, wobei als Zwischenkörper ein höheres Kupferoxyd, etwa Cu_2O_3, wirkt. Gegen eine von Luft umspülte oberflächlich oxydierte Kupferelektrode zeigt diese Kohlenoxydelektrode eine Spannung, welche allmählich bis auf 0,92 Volt ansteigt. Platin ist gegen Kohlenoxyd bei weitem nicht so wirksam, wie gerade Kupfer. Während die Luft-Kupferelektrode nur wenig von der Lauge bedeckt sein soll, um recht zu wirken, muß gerade die Kohlenoxyd-Kupferelektrode möglichst tief in die Lauge tauchen. In der Patentbeschreibung wird als Elektrolyt 5- bis 25proz. Natronlauge mit 5—15% Natriumchlorid genannt und der Zusatz von kleinen Mengen Natriumthiosulfat oder Schwefelkali bis zu 0,5% als nützlich bezeichnet. Das Kohlenoxyd wird durch eine Düse unter die wagerechte Elektrode geleitet, welche aus mehreren Lagen Drahtnetz oder durchlochtem Bleche besteht, deren Zwischenräume mit lockerem Kupfer ausgefüllt sind. Das Kupfer bedeckt sich allmählich mit einer lehmgelben Schicht von Kupferoxydulhydrat. Bei 20° zeigt das Element bis zu 1,04 Volt Spannung, während nach der thermodynamischen Rechnung von F. Auerbach (ZS. f. Elekt., Bd. 25, p. 82) der theoretische Wert etwa 1,68 beträgt. Gelindes Erwärmen, Belichtung, elektrische Wellen oder Wechselströme fördern die Wirksamkeit des Elements.

Auch E. Baur hat im Verein mit A. Petersen und G. Füllemann (ZS. f. Elekt., Bd. 22, p. 409—414) sein Brennstoffelement mit schmelzflüssigem Elektrolyten weiter bearbeitet. Sie benutzten die Oxyde von Kupfer, Nickel, Eisen oder Blei als Sauerstoffüberträger. Als Elektrolyt diente geschmolzener Borax oder geschmolzenes Glas, der in die Schmelze tauchende Kohlenstab war von der Oxydelektrode durch ein dünnwandiges Porzellanrohr getrennt; die Arbeitstemperaturen betrugen 700 bis 1300°. Die erhaltenen Spannungen lagen zwischen 0.5 Volt für Bleioxyd und 1,2 Volt für Kupferoxyd. Durch das Porzellandiaphragma wird freilich der innere Widerstand der Kette auf 10—12 Ohm erhöht; wenn man aber das Diaphragma fortläßt, wandert das Metall in der Schmelze bald zur Kohlenelektrode, und die Spannung sinkt auf Null. Wegen der winzigen Leistungsfähigkeit kommt diesen Ketten keine technische Bedeutung zu.

Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten Baurs hat W. D. Treadwell (ZS. f. Elekt. Ch., Bd. 22, p. 414—421) die Spannung einer Anzahl aus einem Metalloxyd und Sauerstoff aufgebauter Ketten gemessen und die Ergebnisse mit den Werten verglichen, die sich aus den thermochemischen Daten und den Zersetzungsdrucken der Oxyde berechnen. Er benutzte als Sauerstoffelektrode geschmolzenes Silber, welches mit Sauerstoffgas gesättigt war, und senkte in die Silberschmelze ein Porzellanrohr, welches das betreffende Oxyd nebst Borax oder leicht schmelzbarem Glase enthielt. Die gemessenen Werte stimmten im allgemeinen mit den berechneten überein.

4. Passivität.

C. W. Bennett und W. S. Burnham (ZS. f. Elekt., Bd. 22, p. 377 bis 398) geben eine Zusammenstellung aller auf das Passivitätsproblem bezüglichen Veröffentlichungen, welche mit dem Jahre 1790 beginnt. Sie nehmen ihrerseits als Ursache des passiven Zustandes beim Eisen ein noch unbekanntes höheres Oxyd an.

Digitized by Google

H. G. Byers und S. G. Langdon (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 36, p. 2004—2011) schließen sich auf Grund ihrer Versuche, bei welchen sie die Zeiten maßen, nach welchen bei verschiedenen anodischen Stromdichten ein Eisendraht in Säure passiv wird, der Ansicht von Le Blanc an, daß die Passivität auf der zu langsamen Bildung von Eisenionen beruht, und halten die passive Elektrode einfach für eine Sauerstoffelektrode. Der Sauerstoff wird dabei vom Eisen aufgenommen („okkludiert"), ohne daß sich Oxyd bildet.

F. Förster (ZS. f. Elekt., Bd. 22, p. 85—102), welcher früher angenommen hatte, daß ein Gehalt an Wasserstoff die Aktivität des an sich passiven Eisens verursacht, kommt neuerdings auf Grund von Potentialmessungen an arbeitenden Anoden und Kathoden zur Ansicht, daß es zwei Arten von Passivität gibt, eine chemische und eine mechanische Passivität. Die chemische Passivität wird durch Fremdstoffe hervorgerufen, welche in der Oberfläche des Metalls gelöst sind. Wenn z. B. aus einer Eisenlösung, die ein wenig Zink enthält, Eisen niedergeschlagen wird, so geht ein wenig Zink in das Eisen über; dies erschwert die weitere Abscheidung des Eisens so sehr, daß sich unter Emporschnellen der Spannung überwiegend Zink abscheidet. Ähnlich kann als Anode das Metall durch Sauerstoff passiviert werden. Seine frühere Ansicht über die Rolle des Wasserstoffs ändert Verf. jetzt dahin, daß der Wasserstoff nur mittelbar wirkt, indem er den passivierenden Sauerstoff beseitigt. Bei der mechanischen Passivität hingegen erhöht eine poröse Deckschicht das Potential der Elektrode, indem sie die arbeitende Oberfläche stark vermindert.

A. Smits und A. H. W. Aten (ZS. f. phys. Ch., Bd. 90, p. 723—743) wenden die Feststellungen von Smits über die Allotropie der Metalle an, um die Passivität des Eisens zu erklären. Nach ihnen enthält das Eisen neben ungeladenen Atomen und freien Elektronen zwei Arten von Eisenionen, von denen die eine, welche sie als α bezeichnen, den unedlen, die andere, β, den edlen Zustand darstellt. Für gewöhnlich sind diese beiden Ionenarten miteinander in innerem Gleichgewicht. Wenn Eisen in Lösung geht, so treten α-Ionen aus, und das Gleichgewicht wird gestört. Dem im gewöhnlichen Eisen stets enthaltenen Wasserstoff schreiben Verff. die Rolle zu, die Einstellung jenes inneren Gleichgewichts katalytisch zu beschleunigen. Bei anodischer Polarisation geht nun nicht nur Eisen in Lösung, sondern auch Wasserstoff. Infolgedessen verarmt die Oberfläche der Anode an den unedlen α-Ionen; wenn das Potential so hoch gesteigert wird, daß sich Sauerstoff entwickelt, so wird der Wasserstoff dem Eisen praktisch vollständig entzogen und das Gleichgewicht an der Eisenoberfläche so stark gestört, daß dieser metastabile Zustand, der als „Passivität" sichtbar wird, auch nach Unterbrechung des Stroms einige Zeit bestehen bleibt. Erst allmählich wird durch den aus dem Innern des Metalls herzuwandernden Wasserstoff das homogene Gleichgewicht wieder hergestellt. Kratzen oder Biegen kann ebenfalls die Passivität des Eisens aufheben, indem es die passive Oberflächenschicht entfernt, sei es auch nur an einer einzigen Stelle, weil dann infolge Bildung von Lokalelementen die Aktivierung über die ganze Oberfläche fortschreitet. Auch den Halogenionen, welche ebenfalls die Passivität aufheben können, schreiben Verff. einen entsprechenden katalytischen Einfluß zu. Die unbestreitbare Tatsache, daß Eisen, welches mit einer zusammenhängenden Oxydschicht bekleidet ist, sich ebenfalls passiv verhält und z. B. aus Kupfersulfat-

Digitized by Google

lösung kein Kupfer ausscheidet, tun sie als „Pseudo"- oder „sekundäre" Passivität ab.

Beim Nickel, dessen Auflösungsgeschwindigkeit in schwefelsauren Wasserstoffperoxyd- und Chromsäurelösungen D. Reichinstein (ZS. f. Elekt., Bd. 21, p. 359—372) gemessen hat, unterscheidet dieser zwei passive Zustände. Bei dem einen Zustande handelt es sich um eine hohe Konzentration von Sauerstoffmolekülen (die als Ballast die Auflösung des Nickels verlangsamen) und eine kleine Konzentration von Sauerstoffatomen in der wirksamen Oberfläche des Bleches (dem „Elektrodenvolumen"); beim anderen Zustande sei umgekehrt die Konzentration an O_2 klein, an O groß.

5. Coulometer.

Das im Silbercoulometer abgeschiedene Silber enthält, wie Th. W. Richards und F. O. Anderegg (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 37, p. 7—23 und 675—693) nachgewiesen haben, stets etwas vom Elektrolyten eingeschlossen, und zwar um so mehr, je größer und rauher die Kathode ist. Diese 0,004—0,035 % des Silbergewichts betragende Verunreinigung wird durch Erhitzen auf beginnende Rotglut ausgetrieben; bei höherer Glut würde sich auch etwas Silber verflüchtigen. Am besten verwendet man eine hochpolierte Kathode, reine Silbernitratlösung ohne Zusätze und schließt die Anode in eine kleine Tonzelle ein. Mit Berücksichtigung aller Fehlerquellen nehmen die Verff. das elektrochemische Äquivalent des Silbers zu 1,1179 an. Um das für das Silbercoulometer bestimmte Silbernitrat von Halogensilber völlig zu befreien (das in warmer Silbernitratlösung sich beträchtlich löst), verdünnt T. M. Lowry (Proc. Roy. Soc. Lond., Bd. 91 A, p. 53—71) zunächst die Lösung, wobei der größte Teil der Verunreinigungen ausfällt, filtriert ab und dampft ein, bis Silbernitrat auskrystallisiert; der Rest der Verunreinigungen bleibt in der Mutterlauge zurück.

Auch W. H. Bovard und G. A. Hulett (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 39, p. 1077—1103) haben den Einfluß der winzigen, vom Silberniederschlag eingeschlossenen Elektrolytmengen bestimmt. Mit Berücksichtigung dieser Fehlerquelle berechnen sie das elektrochemische Äquivalent des Silbers zu 1,11798 mg/Coulomb und die Größe F (die Zahl der zur Abscheidung von 1 Grammäquivalent nötigen Coulomb) zu 96496.

6. Elektrolyse.

A. Kathodische Vorgänge in wässerigen Lösungen.

Das Gefüge des elektrolytisch abgeschiedenen Kupfers ist von A. Sieverts und W. Wippelmann (ZS. f anorg. Ch., Bd. 91, p. 1—44; Bd. 93, p. 287—308) mikrophotographisch untersucht worden. Die senkrecht zur Kathodenfläche geführten Schnitte zeigen nach dem Schleifen und dem Ätzen mit Salpetersäure, daß bei saurem Bade die der Kathode unmittelbar anliegende Kupferschicht sehr fein krystallinisch ist und sich in größeren Krystalliten von V-förmigem Querschnitte fortsetzt, die einander parallel und mit der Spitze senkrecht zur Unterlage gerichtet sind. Je lebhafter das Bad gerührt wird, je wärmer es ist und je mehr Kupfersulfat es enthält, um so höher liegt die Stromdichte, bei welcher die Kupferkrystallite am kleinsten ausfallen. Steigerung des Schwefelsäuregehalts und auch der Zusatz größerer Mengen von Glycerin oder anorganischen Salzen wirkt ähnlich. Für das „Schnellgalvanoplastikbad" von Pfannhauser (250 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ und 6,9 g H_2SO_4

Digitized by Google

im Liter) z. B. wurde jenes Minimum bei einer Stromdichte von 5 Ampere auf das Quadratdezimeter gefunden. Schon ein sehr geringer Zusatz von Kolloiden machte den Kupferniederschlag brüchig, ohne daß er das Gefüge sichtbar verändert; etwas größere Mengen, z. B. 0,05 g Gelatine auf das Liter, verkleinern die Krystallite und erzeugen Schichtungen; die dunklen Streifen, welche beim geätzten Schliffbilde netzartig in das sehr feinkrystallinische Kupfer eingelagert erscheinen, bestehen wahrscheinlich aus kolloidhaltigem Kupfer. Kupferniederschläge aus alkalischen Lösungen komplexer Kupfersalze zeigen kein krystallinisches Gefüge.

Auch bei den Proben aus der Technik, welche Sieverts und Wippelmann untersuchten, standen die Krystallite stets senkrecht zur Kathodenfläche (also nicht etwa, wie man erwarten möchte, immer in Richtung der Stromlinien). Je dicker der Kupferniederschlag, um so gröber krystallinisch ist er auf der dem Bade zugekehrten Seite. Die Schnellgalvanoplastik mit 3—10 Ampere/qdm liefert grobe Krystallite, die minder regelmäßig angeordnet sind, als bei langsamem Arbeiten mit 1—2 Ampere; diese Krystallite erschienen auffallend breit und ähnelten zum Teil Quadern. Im Querschnitte eines nach dem Elmore-Verfahren (rotierende Kathode, auf welche ein Achat gedrückt wird, um das ausfallende Kupfer immer wieder zu glätten) hergestellten Kupferrohrs zeigten sich konzentrische Schichten. Härtebestimmungen mit dem Martenschen Ritzhärteprüfer ergaben, daß der Kupferniederschlag um so härter ist, je feineres Krystallgefüge er besitzt.

Die Schrumpfung elektrolytischer Nickelniederschläge haben V. Kohlschütter und E. Vuilleumier (ZS. f. Elekt., Bd. 24, p. 300—321) messend verfolgt, indem sie das Nickel auf der Vorderseite eines Platinstreifens niederschlugen und dessen Krümmung beobachteten. Mäßiges Ansäuern des Elektrolyten (Nickelchloridlösung) erhöht die Schrumpfung; in gleichem Sinne wirkten Erhöhung der Konzentration des Nickelsalzes von 0.25- auf 1-normal und der Zusatz von Natrium-, Magnesium-, Eisen- und Mangansalzen. Borsäurezusatz verursachte öfters merkwürdige Verzögerungen. Wenn nach Abscheiden einer gewissen Nickelmenge die Nickelchloridlösung gegen verdünnte Schwefelsäure ausgetauscht und mit der gleichen Stromdichte (0,5 Amp./qdm) weitere elektrolysiert wurde, so daß sich Wasserstoff an der Kathode entwickelte, dann ging die Krümmung zurück, d. h. die Nickelschicht dehnte sich; sobald aber der Strom unterbrochen wurde, nahm das Blech die vorige Krümmung wieder an, während Wasserstoff entwich. Die Verff. nehmen an, daß sich das Nickel zunächst äußerst fein verteilt („hochdispers") abscheidet und nachher sintert.

Edgar Newbury (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 109, p. 1066) hat für zahlreiche Metalle die kathodische und die anodische Überspannung in Normal-Schwefelsäure und Normal-Natronlauge gemessen und zu ihrer Stellung im periodischen System der Elemente in Beziehung gesetzt. Er fand, daß zwar nicht die anodische, wohl aber die kathodische Überspannung als eine periodische Eigenschaft angesehen werden kann. Nach seiner Ansicht beruht die Überspannung darauf, daß sich chemische Verbindungen des Metalls mit Wasserstoff oder mit Sauerstoff bilden.

Die Reduktion von As_2O_3 und As_2O_5 zu AsH_3 ist von L. Ramberg (Lunds Universitets Arsskrift, Bd. 14; C. Bd. I, p. 905, 1920) untersucht worden. An Kathoden mit schwammiger Oberfläche wird As_2O_3 meist bedeutend rascher reduziert, als an polierter Oberfläche, während bei As_2O_5

Digitized by Google

ein solcher Unterschied nicht zu bemerken ist. Schnell und restlos wird As_2O_5 nur an einer Quecksilberkathode zu AsH_3 reduziert; jedoch ist sie für die Reduktion größerer Mengen ungeeignet, weil das Oxyd zu rasch zu As reduziert wird, so daß Arsenamalgam auftritt, welches nur sehr langsam in AsH_3 umgewandelt wird. Bei richtiger Anordnung läßt sich auf diese elektrolytische Reduktion eine sehr genaue Bestimmung von As_2O_5 gründen. Man fängt den Arsenwasserstoff in titrierter Jodlösung auf und titriert den Jodüberschuß mit As_2O_3.

K. Jellinek und E. Jellinek (ZS. f. phys. Ch., Bd. 93, p. 325–367) haben die Vorgänge bei der elektrolytischen Reduktion von Bisulfit zu Hydrosulfit aufgeklärt. Weil Luftsauerstoff das Hydrosulfit oxydiert, wurde durch den sinnreich aufgebauten Apparat dauernd Kohlensäure geleitet. Um möglichst hohen Hydrosulfitgehalt zu erreichen, wurde der Elektrolyt dauernd umgetrieben und durch bestes Kühlen auf 8° gehalten. Die nach der Gleichung

$$2\,HSO'_3 + H_2 = S_2O_4'' + 2\,H_2O$$

erfolgende Bisulfitbildung wird gemäß dem Massenwirkungsgesetz durch hohe Bisulfitkonzentration begünstigt. Weil das Hydrosulfit ferner nach den Gleichungen

$$2\,Na_2S_2O_4 = Na_2S_2O_5 + Na_2S_2O_3$$
$$Na_2S_2O_5 + H_2O = 2\,NaHSO_3$$

in Bisulfit und Thiosulfat zerfällt, so muß mit ziemlich hoher Stromdichte (etwa 4 Amp./qdm) gearbeitet werden, damit die elektrolytische Bildung weit rascher vor sich geht, als die chemische Zersetzung. Durch Einleiten von SO_2 wird die Bisulfitkonzentration während der Elektrolyse konstant gehalten. Weil an der Einströmungsstelle das Hydrosulfit sich stark zersetzt, so wird die SO_2 durch zugemischten Stickstoff verdünnt. Durch Eintröpfeln von NaOH wird dafür gesorgt, daß die Flüssigkeit nicht über den Bisulfitpunkt hinaus sauer wird. Die höchste Hydrosulfitkonzentration, welche in 25proz. Bisulfitlösung erzielt wurde, betrug 7%. Was den Einfluß des Kathodenmetalles angeht, so war die Stromausbeute am schlechtesten an platiniertem Platin, am besten an einer Bleikathode. Freilich gab ein zweites Bleiblech weit schlechtere Ausbeute, wohl weil Verunreinigungen schadeten. Durch Abwanderung in den Kathodenraum gingen bis 15% des gebildeten Hydrosulfits verloren, durch chemische Zersetzung bis 8%, durch elektrolytische Weiterreduktion zu Thiosulfat rund 20%. Die günstigste Stromausbeute betrug gegen 70%. Das Kathodenpotential betrug gegen die $^1/_{10}$-Wasserstoffelektrode bei Kupfer 0,7, bei Nickel 0,9, bei glattem Platin 1,1 und an der einen Bleielektrode 1,2 Volt.

Durch fraktionierte Elektrolyse konnten L. M. Dennis und B. J. Lemon (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 91, p. 186—193 und Bd. 93, p. 342—356) einige Gemische seltener Erden schneller trennen als durch das übliche Verfahren fraktionierter Krystallisation oder Fällung. Bei der Elektrolyse scheidet sich an der Kathode vorzugsweise das Hydroxyd der schwächsten Base ab. Indem Verff. das abgeschiedene Hydroxydgemisch wieder lösten und von neuem elektrolysierten, konnte sie z. B. Lanthan von den anderen Erden der Didymgruppe durch achtmalige Elektrolyse der neutralen Nitratlösungen trennen. Sechs Elektrolysen genügten, um Lanthan von Praseodym zu scheiden. Als Kathode diente Quecksilber, dessen Oberfläche durch eingeblasene Luft gerührt wurde, um sie sauber zu halten. Auch Thorium konnten L. M. Dennis

Digitized by Google

und A. B. Ray (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 40, p. 174—181) im Niederschlage anreichern. Die Hydroxyde der seltenen Erden schieden sich um so vollkommener in der Reihenfolge ihrer Basizitäten ab, je kräftiger das Quecksilber und die Kathodenflüssigkeit gerührt wurde. Bei den neueren Versuchen wurde mit Diaphragma gearbeitet.

B. Anodische Vorgänge in wässerigen Lösungen.

Auf einer Platinanode, an welcher Sauerstoff entwickelt wird, bilden sich wahrscheinlich Platinsauerstoffverbindungen. Die Kurve, welche den Zusammenhang zwischen angelegter Spannung und hindurchgehendem Strom darstellt, zeigte aber bei den früheren Untersuchungen keine Unstetigkeiten, welche auf potentialbestimmende Oxyde schließen ließen. Durch den Kunstgriff, mittels einer Hilfselektrode Wechselstrom von verschiedener Stärke dem konstant gehaltenen Gleichstrom überzulagern, erhielt G. Grube (ZS. f. Elekt., Bd. 24, p. 237—248) die gesuchten Knickpunkte der Potential-Stromdichtekurve, und zwar den einen Knickpunkt zwischen 1,24 und 1,28 Volt und den zweiten bei 1,51 Volt. Er nimmt an, daß der erste Punkt dem Potential 1,23 Volt der umkehrbaren Sauerstoffentwicklung und der zweite Knickpunkt dem Platintrioxyd entspricht. Oberhalb 1,50 Volt mögen Platinoxyde von bisher noch unbekannter Zusammensetzung wirksam sein. Das Kurvenstück zwischen 1,23 und 1,51 Volt beruht darauf, daß eine feste Lösung von PtO_3 in der Platinoberfläche mit steigender Stromdichte an Konzentration zunimmt; bei gegebener Stromdichte stellt sich eine bestimmte Konzentration des PtO_3 und damit ein bestimmtes Anodenpotential dadurch ein, daß von dem leicht zersetzlichen PtO_3 in der Zeiteinheit ebensoviel wieder zerfällt, als durch den Strom gebildet wird. Der übergelagerte Wechselstrom erniedrigt das Anodenpotential, was Grube folgendermaßen erklärt: Die anodische Komponente des Wechselstroms strebt die Konzentration des PtO_3 zu erhöhen, die kathodische sie durch Reduktion zu erniedrigen; weil nun das Platintrioxyd freiwillig zerfällt, so überwiegt die reduzierende Wirkung ganz bedeutend, und die Folge ist die erhebliche Erniedrigung des Anodenpotentials. Infolge dieser Erniedrigung entwickelt die Anode bei übergelagertem Wechselstrom schon unterhalb 1,23 Volt Sauerstoff, was Grube der Zwischenbildung von H_2O_2 durch den Wechselstrom zuschreibt.

Das Verhalten einer Silberanode in Natronlauge ist von Fr. Jirsa (ZS. f. Elekt., Bd. 25, p. 146—151) studiert worden. Er fand in Übereinstimmung mit älteren Beobachtern, daß Ag_2O_2, bei Gegenwart von Tellursäure sogar ein noch höheres Oxyd entsteht. Filtriert man die Lauge durch Asbest, so enthält das Filtrat jene Silberverbindungen in kolloider Lösung.

Die Oxydation einer Graphitanode ist von A. Machado (Journ. de sciencias Mat. Fis. Nat. Lisboa, 3. Reihe, Nr. 6) in verschiedenen Lösungen besonders in NaCl-Lösungen untersucht worden. Den auffälligen Befund, daß in konzentrierten Chloridlösungen an einer Elektrode aus Achesongraphit mehr Sauerstoff entwickelt wird, als an einer Platinanode, erklärt er durch die Feststellung, daß die chemische Umsetzung des an der Anode entwickelten Chlors mit dem Wasser, wobei Salzsäure und Sauerstoff entstehen, durch den Graphit begünstigt wird.

Salze der Perphosphorsäure und Phosphormonopersäure sind von Fr. Fichter und A. Rius y Miro (Helv. Chim. Acta, Bd. 2, p. 3) hergestellt worden, indem sie mit Platinanode in Gegenwart von Fluoriden

Digitized by Google

elektrolysierten. Die Stromdichte betrug 0,02 bis 0,03 Amp./qcm. In konzentrierter Lösung ist die Stromausbeute gut, wenn auf 1 Äquivalent Säure mindestens 2 Äquivalente Base zugegen sind.

Durch anodische Oxydation von Ammoniak haben J. W. Turrentine und J. M. Olin (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 37, p. 1114—1122) bei Gegenwart von Chlornatrium und Leim Hydrazin erhalten, indem sie mit niederer Stromdichte arbeiteten und das Chlornatrium in kleinen Mengen während der Elektrolyse allmählich zusetzten. Aus einer gesättigten Lösung von Hydrazinsulfat, welche 10 Volumprozent konzentrierter Schwefelsäure enthielt, gewannen sie bei hoher Stromdichte an der Anode Stickstoffwasserstoffsäure.

T. W. B. Welsh (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 37, p. 497—508) hat eine Lösung von Natriumhydrazid in wasserfreiem Hydrazin elektrolysiert und das an der Anode entwickelte Stickstoffvolumen mit der durch den gleichen Strom im Coulometer abgeschiedenen Kupfermenge verglichen. Das Verhältnis der Grammatome Cu und N schwankte bei verdünnten Lösungen zwischen 1 : 1 und 1 : 1.5, bei konzentrierteren zwischen 1 : 2.1 und 1 : 2.6.

Durch anodische Oxydation hat ferner M. Sem (ZS. f. Elekt., Bd. 21, p. 426—437) Salze des drei- und vierwertigen Mangans hergestellt, z. B. aus einer Lösung von Manganoacetat in 70proz. Essigsäure das verhältnismäßig beständige Manganiacetat. Mangandisulfat konnte in 50proz. Schwefelsäure mit einer Anode aus Mangan und einer Hilfsanode aus Platin, welche das anfangs in Lösung gehende Manganosulfat zu oxydieren hatte, bis zu 92 g $Mn(SO_4)_2$ in 100 ccm angereichert werden; aber beim Versuche, es auszufällen, schieden sich statt seiner basische Sulfate ab. An einer Platinanode entsteht zunächst Übermangansäure, welche unter Abspaltung von Sauerstoff in Mangandisulfat übergeht. Eine sehr verdünnte Lösung von höchstens 0.02 g $MnSO_4$ auf 100 ccm 30proz. Schwefelsäure liefert bei der Elektrolyse zwischen Platinelektroden zuerst eine violette Lösung von Manganisulfat, dann eine braune Lösung von Disulfat, welche schließlich durch Bildung von Übermangansäure wieder violett wird. Die beiden violetten Lösungen sind leicht mit dem Spektroskop zu unterscheiden, weil Manganisulfat den gelben und grünen Teil des Lichtes gleichmäßig verschluckt, die Übermangansäure hingegen bei passender Verdünnung ihre bekannten fünf Absorptionsstreifen zeigt.

Die Erniedrigung des Anodenpotentials durch eingeleitetes Schwefeldioxyd ist von M. de Kay Thompson und A. P. Sullivan (Met. Chem. Eng., Bd. 18, p. 178—179) untersucht worden. Sie leiteten in den Anodenraum einer Zelle — Anode glattes Platin in Tonzelle, Kathode Kupferzylinder, Elektrolyt 10proz. Schwefeldioxyd — Schwefelsäure und sandten einen konstanten Strom hindurch. Durch das Schwefeldioxyd wurde das Potential um 1,5 Volt erniedrigt. Wenn die Stromdichte höher als 10 Amp. ist, so depolarisiert das Schwefeldioxyd nicht mehr. In Kupfersulfatlösung von 16.5 % liegt diese Grenze bei 7.5 Amp. An Eisenanoden ist die Depolarisation schlechter, und die Grenze liegt schon bei 3.2 Amp.

Die Zersetzungsspannung von Schwefelsäure (100 ccm H_2SO_4 auf 1500 ccm H_2O) maß Albert Noyes (C. r., Bd. 168, p. 1049—1052) in dem weiten Temperaturbereich von 20—190°. Verf. schloß oberhalb 80° das Meßgefäß in eine kalorimetrische Bombe ein. Er fand durch den Knickpunkt der Stromspannungskurve zwischen Platinblechen folgende Zersetzungsspannungen in Volt

20°	30°	60°	80°	100°	120°	160°	190°
1,68	1,60	1,56	1,35	1,06	0,92	0,83	0,80

Digitized by Google

Als Ersatz für Platinelektroden fanden P. Nicolardet und J. Boudet (Bull. Soc. Chim., Bd. 23, p. 387—391) eine Goldlegierung (92 v. H. Au, 5 Ag, 3 Cu), welche elektrolytisch mit Platin (3,5 mg auf den qcm) bekleidet ist, brauchbar.

C. Elektrolyse mit Wechselstrom.

J. Kliatchko und Ch. Binggely (Ann. Chim. appl., Bd. 22, p. 81), haben Kalium- und Lithiumnitratlösungen mit Wechselstrom elektrolysiert, wobei sie rotierende Elektroden aus Cd, Pb, Al, Zn oder Cu benutzten. Die Reduktion war am stärksten bei Kadmium. Erhöhen des Salzgehaltes von $^1/_2$ auf 7 v. H. drückte bei Bleielektroden die Reduktion stark herab. Während des Stromdurchganges bedeckten sich die Elektroden mit Oxyd, wodurch sie bald unbrauchbar wurden.

An einer Silberelektrode in Natronlauge erhielt Fr. Jirsa (ZS. f. Elekt. Bd. 25, p. 146—151) bei Wechselstrom nur Silberoxyd Ag_2O, kein höheres Oxyd.

D. Schmelzelektrolyse.

Für geschmolzene Alkalihydroxyde, Alkalichloride und Erdalkalichloride haben B. Neumann und E. Bergve (ZS. f. Elekt., Bd. 21, p. 143—160) die Zersetzungsspannungen durch den Knickpunkt der Stromspannungskurve bestimmt. Sie fanden z. B. für NaOH bei 200° 2,32 Volt, bei 300° 2,25 Volt, für KOH bei 200° 2,4, bei 300° 2,35 Volt. Für die Chloride ergab sich:

Salz	Temperatur	Zers.-Spannung	Temp.-Koeffizient
LiCl	630°	2,62 Volt	$-1{,}35 \cdot 10^{-3}$
NaCl	835°	2,6 „	$-1{,}46 \cdot 10^{-3}$
KCl	810°	2,8 „	$-1{,}51 \cdot 10^{-3}$
$CaCl_2$[1])	585°	2,85 „	$-0{,}69 \cdot 10^{-3}$
$SrCl_2$	615°	3,0 „	$-0{,}72 \cdot 10^{-3}$
$BaCl_2$	650°	3,05 „	—

Bei den Erdalkalichloriden, welche an sich viel höher schmelzen, war durch Zusatz von KCl oder CaF_2 oder LiCl der Erstarrungspunkt erniedrigt worden. Weil der Temperaturkoeffizient der Zersetzungsspannung beim Chlorcalcium viel kleiner ist als beim Chlorkalium, so ist oberhalb einer gewissen Temperatur Calcium elektropositiver als Kalium. Damit stimmt die anderweitige Beobachtung, daß Calcium aus geschmolzenem Chlorkalium metallisches Kalium abscheiden kann.

Wa. Ostwald (Kolloid-ZS., Bd. 25, p. 115—116) bemerkte, als er geschmolzenes NaCl zwischen Kohlenelektroden elektrolysierte, daß die positive Elektrode nicht angegriffen, die negative zerstäubt wird. Diese Zerteilung geht aber nicht bis zu kolloider Kohle. Natrium und Chlor werden bei dieser Anordnung nur in Spuren frei (weil sie sich gleich wieder vereinigen).

Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Cerchlorid beobachtete H. Arnold (ZS. f. Elekt., Bd. 24, p. 137—138), daß sich zu Beginn der

[1]) K. Arndt und K. Willner (Zs. f. Elekt. Bd. 14, S. 217) fanden nach der Nullmethode, als sie die Kathode durch ein Diphragma schützten, einen wesentlich höheren Wert.

Digitized by Google

Elektrolyse an den Rändern des Gefäßes und an den kühleren Teilen der Anode ein dunkelbraunes Pulver niederschlug. Das Pulver zieht stark Wasser an und besitzt die Formel $CeOCl_2$ mit etwa $10\,H_2O$. Dieses Ceroxychlorid entwich nur solange, als die Schmelze noch Wasser enthielt. Sobald die Schmelze klar und ruhig fließt, hört die Sublimation und zugleich die Entwicklung von Chlorwasserstoff auf. Verf. nimmt an, daß jenes bisher unbekannte Oxychlorid entweder dadurch entsteht, daß der durch Wasserzersetzung anodisch entwickelte Sauerstoff das Cerchlorid $CeCl_2$ oxydiert oder daß anodisch gebildetes $CeCl_4$ sich mit Wasser umsetzt nach der Gleichung

$$CeCl_4 + H_2O = CeOCl_2 + 2\,HCl.$$

Durch Elektrolyse von wasserfreiem Yttriumchlorid hat J. F. G. Hicks (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 40, p. 1619—1626) pulveriges Yttriummischmetall erhalten. Auch aus einer Lösung von Ytererden in geschmolzenem Kryolith erhielt er ein Metall, das Karbid, Oxyd und Eisen enthielt.

Durch Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumhydrofluorid stellten W. L. Argo, F. C. Mathers, B. Humston und C. O. Anderson (Journ. of phys. Ch., Bd. 23, p. 348—355) Fluor her. Ein Kupfertiegel diente als Gefäß und Kathode, eine Graphitplatte als Anode. Das Salz wurde im elektrischen Widerstandsofen vorsichtig und gleichmäßig erhitzt. Nachdem die Schmelze durch vorsichtige Elektrolyse entwässert war, wurde bei 240—250° mit 10 Amp. bei 15 Volt gearbeitet. Statt des Kaliumfluorids läßt sich das billigere und nicht Wasser anziehende Natriumfluorid mit Vorteil verwenden.

Der Anodeneffekt, die bei der Elektrolyse von Schmelzen nicht selten vorkommende und auch in der Technik bei der Aluminiumdarstellung wohlbekannte Erscheinung, daß die Badspannung plötzlich emporschnellt und an der als Anode in die Schmelze tauchende Kohle nicht mehr große Gasblasen entweichen, sondern ein Kranz von winzigen Lichtbögen auftritt, ist von G. Oesterheid und E. Brunner (ZS. f. Elekt., Bd. 22, p. 38—48) an Natriumberylliumfluorid eingehend untersucht worden. Sie fanden, daß der Anodeneffekt bei um so höherer Stromstärke auftritt, je größere Oberfläche die eintauchende Kohle besitzt, wenn sich auch eine unmittelbare Proportionalität nicht erkennen ließ. Wenn sie den Strom verminderten, so setzte erst weit unter jener kritischen Stromstärke die richtige Elektrolyse wieder ein. Ebenso wie bei dem bekannten Leidenfrostschen Wassertropfen in glühender Metallschale ist bei dem Anodeneffekt eine die Kohle umgebende Gashülle die Ursache der Erscheinung. Während hier die Gasschicht von zahlreichen kleinen Lichtbögen durchsetzt wird, ist bei dem äußerlich ähnlichen Wehnelt-Effekt in wasseriger Lösung die Platinanode von einem explosiven Gasgemisch umgeben, ohne daß Lichtbögen auftreten. Die mit dem Oszillographen aufgenommenen Kurven ähneln sich bei beiden Vorgängen.

Geschmolzenes Natriumamid $NaNH_2$ und Kaliumamid KNH_2 haben Lothar Wöhler und Fr. Stand Lund (ZS. f. Elekt., Bd. 24, p. 261 bis 270) elektrolysiert. Sie stellten die Schmelze unter Luftabschluß im Elektrolysiergefäß selbst her, indem sie trockenes Ammoniak solange auf das geschmolzene Metall einwirken ließen, bis die Zusammensetzung des Erzeugnisses der Formel entsprach. Weil diese Schmelzen Porzellan angreifen, diente zur Aufnahme der Schmelze ein Nickeltiegel; auch die Elektroden bestanden aus Nickel. Der Nickeltiegel stand in einem elektrisch geheizten

Digitized by Google

Porzellantopf, auf welchen ein mit Hälsen versehener Deckel aufgeschliffen war. Bei der Elektrolyse der gut leitenden Schmelzen entsteht an der Kathode kein Gas, an der Anode Stickstoff und Ammoniak, und zwar auf $4NH_3$ ein Teil Stickstoff. Die Verff. nehmen an, daß an der Anode NH_2-Ionen zerfallen nach der Gleichung

$$6NH_2' + 6 \oplus = 4NH_3 + N_2.$$

Ursprünglich hatten sie erwartet, daß anodisch Hydrazin durch Paarung zweier NH_2-Ionen entstehen würde, sie vermuten, daß die nachgewiesene große Zersetzlichkeit des Hydrazins bei Gegenwart von Natriumamid die Bildung verhindere.

E. Elektrolyse organischer Verbindungen.

Mit der elektrolytischen Darstellung von Chloroform, welche im Gegensatz zum Jodoform bisher nur ungenügend gelungen war, hat sich Josef Feyer (ZS. f. Elekt., Bd 25, p. 115—145) erfolgreich beschäftigt. Er fand, daß bei der Elektrolyse der mit Alkohol oder Aceton versetzten Chlornatriumlösung das an der Kathode entstehende freie Alkali das anodisch gebildete Chloroform zerstört. Indem er eine Hufkathode in eine Tonzelle einschloß und sie mit einem bestimmten Bruchteil des Gesamtstromes belastete, konnte er den Elektrolyten neutral halten und zum Stromausbeuten von 65—77 v. H. erzielen. Dadurch daß er das Aceton oder den Alkohol nach und nach in kleinen Mengen zufügte, steigerte er die Stoffausbeute über 80%. Nach Verf. bildet sich das Chloroform in der Weise daß elektrochemisch gebildetes Hypochlorit auf das Aceton oder auf den durch Oxydation des Alkohols gebildeten Aldehyd einwirkt. Auch technisches Chlorcalcium konnte er als Elektrolyten benutzen, nachdem er es von seinem Eisengehalt befreit hatte. Wenn er nämlich eine Kathode aus Nickel oder Kupfer verwendete, so schied sich auf ihr das Calciumhydroxyd nicht als isolierende Kruste, sondern als Schwamm ab, welcher die Badspannung nur unwesentlich erhöhte.

U. Pomilio (ZS. f. Elekt., Bd 21, p. 444—448) hat eine Anzahl ungesättigter Fettsäuren in alkoholisch schwefelsaurer Lösung mit einer Nickeldrahtnetzkathode elektrolysiert und die Geschwindigkeit, mit welcher sie Wasserstoff anlagern, verglichen. Auf das Nickeldrahtnetz hatte er Nickelschwamm aus ammoniakalischer Nickelammoniumsulfatlösung mit hoher Stromdichte niedergeschlagen. Leinölsäure ließ sich leicht hydrieren, die höheren Glieder der Fettsäurereihe dagegen schwer. Maleinsäure leichter als Fumarsäure. Die Ölsäure mit guter Ausbeute zu hydrieren, gelang ihm nicht, trotzdem er diese technisch wichtige Aufgabe mit vielen Kathodenstoffen und Zusätzen zu lösen versuchte.

C. Schall (ZS. f. Elekt., Bd 21, p. 69—73) hat p-nitrobenzoesaures Kalium in heißem Essigsäureanhydrid elektrolysiert. Indem er den Kathodenraum unter Druck setzte, verhütete er, daß durch Endosmose der Versuch vorzeitig unterbrochen wurde. An der Kathode entstand hauptsächlich Wasserstoff, an der Anode Kohlensäure, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n}, Sauerstoff, ein Gemenge von Methan und Äthan, sowie ein wenig p-Dinitrodiphenyl.

Das o-nitrobenzoesaure Kalium hat Schall (ZS. f. Elekt., Bd. 24, p. 154—155) ebenfalls in Essigsäureanhydrid elektrolysiert. Um das Salz zu

Digitized by Google

lösen, mußte er die doppelte Gewichtsmenge o-Nitrobenzoesäure zusetzen, wobei sich das Nitrobenzoat teilweise zu Kaliumacetat und dem gemischten Anhydrid beider Säuren umsetzt. Da die Lösung schlecht leitet (bei 0,2 Amp. beträgt die Badspannung 40—50 Volt), muß sehr gut gekühlt werden. Die Elektrolyse lieferte Nitrobenzol, o-Nitrophenol und Ester beider Stoffe.

Bei der Wechselstromelektrolyse von Ammoniumkarbonat- oder Karbaminatlösung hatte E. Drechsel 1880 Harnstoff erhalten; Fr. Fichter hatte jedoch 1910 gefunden, daß Gleichstrom bedeutend bessere Ausbeute an Harnstoff gibt. Neuerdings kommt Fichter (ZS. f. Elekt., Bd. 24, p. 41 bis 45) zur Ansicht, daß der Harnstoff hierbei rein chemisch aus Ammoniumkarbonat entsteht, indem die zu dieser Umwandlung nötige Wärmemenge durch die anodische Oxydation von Ammoniak geliefert wird.

7. Entladungen in Gasen.

A. Umsetzungen am Lichtbogen.

Die Bildung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff im Lichtbogen unter vermindertem Druck ist von E. Briner und A. Baerfuß (Journ. chim. phys., Bd. 17, p. 71—140) untersucht worden. Sie erhielten die beste Ausbeute mit Platinelektroden, demnächst mit Wolfram und Kupfer. Die Gegenwart von etwas Sauerstoff wirkt günstig, Feuchtigkeit ist ohne Einfluß. Sehr wesentlich ist für die Umsetzung die leuchtende Hülle, welche bei 150 mm Druck und weniger die Elektroden umgibt und deren Länge mit wachsender Stromstärke und mit sinkendem Druck zunimmt. Bei Atmosphärendruck erhielt Briner (Helv. chim. Acta, Bd. 2, p. 162—166), als er das Gasgemisch kreisen ließ, bis zu 5 v. H. NH_3. Abkühlen der den Lichtbogen umgebenden Gasschicht erhöhte bei Stromstärken oberhalb 0,02 Amp. die Ausbeute. Von der Entfernung der Elektroden hängt die Ausbeute nicht ab. Ein starker Überschuß an Stickstoff ist vorteilhaft.

Auch E. B. Maxted (Journ. Soc. Chem. Ind., Bd. 37, p. 105 u. 232) studierte die Bildung von NH_3 im Hochspannungsbogen, und zwar stellte er den Bogen in einer gläsernen Kapillare zwischen Platinelektroden her. Bei Atmosphärendruck gewann er durch rasches Abkühlen bis 1,7 % NH_3. Die gleiche Konzentration erhielt er auch, als er ein Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch mit 3 % NH_3 durch die Kapillare schickte, so daß jene 1,7 % unter den Versuchsbedingungen das Gleichgewicht zu bedeuten schienen. Erniedrigung des Druckes wirkte ungünstig.

Unter den gleichen Versuchsbedingungen wie oben haben E. Briner und Ph. Naville (Helv. Chim. Acta, Bd. 2, p. 348—352) auch die Bildung von Stickoxyd aus den Elementen untersucht, um zu prüfen, ob auch hier ein hoher Überschuß an Stickstoff günstig wirkt. Tatsächlich war dies der Fall bei sehr kurzem Bogen unterhalb 100 mm Druck. Entgegen der üblichen Auffassung nimmt Verf. an, daß für die Berechnung des Gleichgewichtes nach dem Massenwirkungsgesetz die Konzentrationen der freien Stickstoff- und Sauerstoffatome, nicht die der Moleküle einzusetzen sind.

Was die technische Erzeugung von Stickoxyd im Flammenbogen anlangt, so glaubt H. Andriessens (ZS. f. Elekt., Bd. 25, p. 255—264) die Ausbeute erheblich zu verbessern, indem er die beiden Elekroden senkrecht nebeneinander und zwischen sie eine Düse stellt und darüber ein Magnetfeld anbringt. Bei dieser Vereinigung mehrerer bekannter Anordnungen

Digitized by Google

bläst Preßluft den Bogen aufwärts und das Magnetfeld breitet ihn zu einer flachen Schraubenfläche aus. Weil die elektrische Energie in der Lichtscheibe bei gleicher Bogenlänge viel stärker zusammengedrängt ist als im Ofen von Birkeland und Eyde, so kann Verf. mit höherer Luftgeschwindigkeit arbeiten und erzielt in seinem 50 KW-Versuchsofen höhere Ausbeuten.

Von den vielen anderen Anordnungen will ich nur die sinnreiche Konstruktion von V. Lipinski (D.R.P. 303 073) erwähnen. Zwischen zwei konzentrischen Ringelektroden rotiert der Lichtbogen im Magnetfelde. Die dadurch entstandene Flammenfläche wird durch vorgewärmte Luft, welche an der inneren Elektrode eintritt und längs der Flamme strömt, sowie durch kalte Gase, welche mit großer Geschwindigkeit über den Luftstrom geleitet werden, zu einer flachen Scheibe abgeplattet. Am äußeren Rande der Scheibe vermischen sich die Abschreckungsgase mit den Reaktionsgasen; sie werden vereint abgesogen. Auf diese Weise bekommt Verf. eine dünne, formbeständige Flammenscheibe, ausgiebige Erhitzung der darüber fließenden Luftschicht und geschwinde Abkühlung der mit Stickstoff beladenen Reaktionsgase.

B. Umsetzungen durch die stille Entladung.

Den Einfluß der „Stromform" auf die Ozonbildung hat G. Lechner (ZS. f. Elekt., Bd. 21, p. 309—325) eingehend geprüft. Teils arbeitete er mit Wechselstrom von fast reiner Sinusform bei 42 Wechseln, teils mit Gleichstrom, der 42 mal in der Minute unterbrochen wurde. Zum Umformen auf Hochspannung benutzte er entweder einen Öltransformator oder einen großen Induktor. Bei den einen Versuchsreihen ozonisierte er Sauerstoff, bei den anderen Luft; durch Regeln der Strömungsgeschwindigkeit hielt er den Ozongehalt auf gleicher Höhe. Es zeigten sich flachere Stromkurven für die Ozonausbeute vorteilhaft.

Digitized by Google

Digitized by Google

Fortschritte auf dem Gebiete der Agrikulturchemie.

Juli 1919 bis Juli 1920.

Von

Oberinspektor Dr. **O. Engels**, Speyer a. Rh.

Wie im vorjährigen Bericht, so nimmt auch diesesmal die Besprechung der in das Gebiet der Düngemittel und Pflanzenproduktion, wie der Futtermittel und Tierernährung fallenden Fragen den breitesten Raum ein, was in Anbetracht der außerordentlichen Wichtigkeit dieser Gebietsteile für die gesamte Landwirtschaft, besonders unter den jetzigen Verhältnissen, sehr begreiflich erscheint. Wir sehen, daß bei allen interessierten Kreisen das Bestreben dahin geht, dem Mangel an den wichtigsten Hilfsstoffen für alle landwirtschaftlichen Betriebe nach Möglichkeit durch Ausfindigmachung neuer, bis dahin unbekannter Materialien und Methoden abzuhelfen. Sowohl auf dem Gebiet der Düngungs-, wie auch Fütterungsfragen sind neue Probleme aufgetaucht, die der weiteren Bearbeitung und Klärung harren. Erfreulicherweise haben Wissenschaft und Praxis in gleicher Weise sich bemüht, sich den durch die jetzige Lage geschaffenen Verhältnissen anzupassen, und den gemeinsamen Bemühungen ist es auch gelungen, manches Dankenswerte zur Förderung der allgemeinen Interessen zu erreichen. Aber auch in rein wissenschaftlicher Hinsicht ist, wie der Bericht zeigen wird, sehr Ersprießliches geleistet worden. Auch auf dem Gebiet der Bodenkunde, der Pflanzen- und Tierernährungslehre liegen eine Reihe von Arbeiten vor, die zeigen, daß kein Stillstand eingetreten ist, daß vielmehr nach wie vor intensiv gearbeitet wird, um durch neue Forschungen unser Wissensgebiet zu bereichern.

1. Bodenkunde.

Auf dem Gebiet der wissenschaftlichen Bodenkunde liegt eine größere, umfangreichere Arbeit vor von V. Hohenstein: Die ostdeutsche Schwarzerde (Tschernosem) (Intern. Mitt. f. Bodenkunde, Bd. 9, p. 1—31 u. 126—175, 1919). Verf. gibt uns interessante Aufklärungen über die Verbreitung dieser Bodentypen im nordöstlichen und östlichen Deutschland. Nachdem schon H. Stremme uns mit einem großen Teil der typisch entwickelten Schwarzerde-Formationen bekannt gemacht hat (H. Stremme: Die Verbreitung der klimatischen Bodentypen in Deutschland, Branca-Festschrift, Berlin, p. 16 bis 75, 1914), erschien es wünschenswert, diese Studien auf die gesamten deutschen Schwarzerdegebiete auszudehnen. Hohenstein verbreitet sich zunächst auf Grund und gestützt auf eigene Untersuchungen und Ortsbesichtigungen sehr eingehend über diesen Gegenstand und kommt zu dem Schlußergebnis, daß die ostdeutsche Schwarzerde kein Produkt des heutigen Klimas ist, sondern daß sie in einem extremen Klima von steppenartigem Charakter unter Gras- und Krautflächen entstanden ist, und zwar wahrscheinlich an der Wende vom Diluvium zum Aluvium. Unter dem trocknen Klima Ostdeutschlands, das seither herrschte, hat sie sich erhalten. Ferner vertritt Verf. die Ansicht, daß die deutschen Schwarzerdegebiete zumeist den Braunerden angehören. Es sind stärker ausgewaschene Böden (Waldböden) mit mächtiger Entkalkungszone, sowie einem deutlich rötlich-braunen bis rotbraunen Unterboden. Sie sind in ganz Ostdeutschland, wie auch in Teilen

Digitized by Google

des übrigen Deutschland verbreitet. Gegenüber den übrigen ostdeutschen Böden ist die Schwarzerde durch hervorragende chemische und auch günstige physikalische Eigenschaften ausgezeichnet, wozu vor allem der 2—4 % betragende Humusgehalt beiträgt. Sie liefert die besten Ackerböden, auf denen vorwiegend Weizen und Zuckerrüben angebaut werden. Die Gesamtfläche der ostdeutschen Schwarzerde beträgt 2500 qkm, eine Fläche, die gegenüber dem großen mitteldeutschen Schwarzerdegebiet als gering zu bezeichnen ist. Wahrscheinlich sind diese Schwarzerdeflächen als Reste eines früher größeren Gebietes zu betrachten, das nach und nach durch Besiedelung mit Wald und infolge klimatischer Änderungen eingeengt worden ist.

Eine interessante Übersicht über die Verteilung der landwirtschaftlichen Hauptbodenarten im Deutschen Reiche gibt P. Krische in einer Reihe von Abhandlungen, in der vom Kalisyndikat herausgegebenen Zeitschrift: „Die Ernährung der Pflanze", Heft 1—2, 9—11, 17—19, 25—27, 34—35, 1919. Hieraus geht hervor, daß der deutsche Boden außerordentlich buntscheckig und mannigfaltig ist. Im großen und ganzen lassen sich unterscheiden 7 große Gebiete vorwiegend schweren Bodens: Württemberg, Rheinland-Westfalen, Provinz Sachsen, West- und Südschlesien, Nordwestküste (Marschen), Oder- und Weichselniederung, 14 große Gebiete vorwiegend leichten Bodens: Fränkisches Sandsteingebiet, Rheinebene, Schwarzwaldsandsteingebiet, Hessisches Sandsteingebiet, Westfälische Heide, Lüneburger Heide und Altmark, Südbrandenburg mit nördlichem Sachsen, Lausitz und Provinz Sachsen (nördlicher Teil), Nordwestschlesien, Schlesien rechts der Oder, Posen, Westpreußen, Mecklenburgischer Landrücken, Schleswig-Holsteiinscher und Pommerscher Landrücken; 6 große Moorgebiete: Nord-Hannover, Schleswig-Holstein, Mecklenburg, Pommern, Ostpreußen, Netze-Warthe-Spree-Havelstrich, Südbayern. Die Verteilung der Bodenarten ist auf Karten übersichtlich veranschaulicht. Klima und Boden sind der deutschen Landwirtschaft nicht günstig, sie hat immer schwerer arbeiten und kämpfen müssen wie die Bevölkerung vieler anderer Gebietsstriche.

Mit bodenkolloidchemischen Studien befaßt sich eine Arbeit von Martin und Wirbel (Ann. Chim. analyt. appl. [II], Bd. 1, p. 246—252; Ref. Chem. Zentralbl., Nr. 22, p. 896, 1919). Die Verff. behandeln in vorliegender Arbeit die Einwirkung des Kolloids Humus und der gelatinösen Kieselsäure, welche bei Gegenwart von Wasser ebenfalls in kolloidalen Zustand versetzt wird, auf die gewöhnlichen Pflanzennährstoffe. Die Humussäure, der Hauptbestandteil des Humus, ist in Alkalien mit tiefbrauner Farbe löslich, auch Alkalikarbonate wirken lösend ein, während andere Alkalisalze mit Ausnahme der phosphorsauren Salze, der Silikate und der Sulfide ohne Einwirkung sind. Sie treten aber in Wirkung in Gegenwart von $CaCO_3$. In diesem Fall tritt eine Umsetzung ein zwischen Alkalikarbonat und kohlensaurem Kalk. Ähnliche Verhältnisse treten ein, wenn an Stelle der Humussäure die Kieselsäure (SiO_2) tritt. Auch diese geht unter den oben angegebenen Bedingungen in Lösung. Calciumphosphat und Calciumsilikat wirken wie kohlensaurer Kalk. Kaliumsalze geben mit $CaCO_3$ und K_2CO_3 wasserlösliche Doppelsalze. Sie bilden mit Humussäure oder gelatinöser Kieselsäure lösliche Humate und Silikate. Das wasserlösliche Monocalciumphosphat reagiert direkt mit Kalium- oder Calciumhumat unter Bildung von Phosphohumaten. (Phosphorhaltige Schlacken (Thomasmehl) reagieren mit Alkalihumaten unter Bildung von löslichen Phosphohumaten. Die Schnelligkeit der Um-

Digitized by Google

setzung hängt von der Feinheit der Mahlung ab. Bei natürlichen Phosphaten (Rohphosphaten) geht die Umsetzung viel langsamer vor sich, während gefällter phosphorsaurer Kalk schneller reagiert, da er das schwach alkalische Dicalciumphosphat enthält. — Über die Hysteresis wässeriger Lösungen humoser Böden berichtet H. Puchner in Kolloid-ZS., Bd. 25, p. 196—207). Unter Hysteresis im weiteren Sinne ist das Gesamtergebnis der fortlaufenden Einwirkungen der heterogenen Bestandteile von Lösungen und Suspensionen aufeinander zu verstehen. Hierzu gehört z. B. die Verschiedenheit des Auskrystallisierens auf Präparatengläsern der krystallinen Bestandteile aus den Extrakten humoser Böden, je nachdem diese Extrakte frisch bereitet sind oder längere Zeit gestanden haben. (Ref. Chem. Zentralbl., Nr. 6, p. 235, 1920.)

Von Untersuchungen, welche die Physik des Bodens betreffen, wären folgende zu nennen: D. H. Hissink liefert einen Beitrag zur Kenntnis der Adsorptionserscheinungen im Boden (Chem. Weekblad, Bd. 16, p. 1128—1146, Groningen, und Chem. Zentralbl., Nr. 23, p. 490, 1919). Der Verf. folgert aus der Tatsache, daß Gleichgewichtszustände zwischen dem Erdboden und der Bodenfeuchtigkeit sehr schnell erreicht werden, daß Beziehungen vorliegen zwischen den Kationen der Lösung und den leicht erreichbaren Kationen an der Bodenfläche der Ton- und Humusteilchen. Aus vielen ausgeführten Analysen geht hervor, daß Tonböden enthalten: auf 100 austauschbare Kationen im Durchschnitt 79 Ca-, 13 Mg-, 5 Na-, 2 K-, dagegen keine NH_4-Ionen. Ferner ergab sich, daß die Bindungsverwandtschaft des Tonkomplexes bei Versuchen mit humusfreien Permutiten und verschiedenen Tonarten in folgender Reihe abnimmt: Mg, Ca, NH_4, K, Na. Bei der Untersuchung über die Bindungsart des Eisens in Permutiten und Erdböden stellte sich heraus, daß der Eisenpermutit das Eisen in nicht auswaschbarer Form festhält, und zwar wahrscheinlich als fein verteiltes Eisenhydroxyd. Sehr fein verteilte Calciumpermutitteilchen zeigten in wässeriger Lösung elektronegatives Verhalten. $Fe(OH)_3$ ist elektropositiv, so daß hier wahrscheinlich Ausflockungserscheinungen zugrunde liegen. — In seinen Studien über Huminsäuren: „Chemische, physikalische und bodenkundliche Forschungen" kommt Sven Odin zu der Ansicht, daß die Huminsäure eine vierbasische, mittelstarke Säure ist, die sich in Wasser schwer löst, aber leicht kolloidale Lösungen gibt. Die Formel $(HOCO)_4 \cdot C_{60}H_{52}O_{24}$ steht demnach in keinem Widerspruch zu den analytischen Befunden verschiedener Forscher, indessen ist ihr keine besondere Bedeutung beizumessen. Verf. bedient sich der Formel H_4 (K_{Hum}), wobei h_{Hum} etwa einem Radikal $C_{64}H_{52}O_{32} = 1332$ entspricht. Ein schwacher Lichtkegel bei der optischen Untersuchung der Alkalisalzlösungen deutet auf ein hohes Molekulargewicht hin. Die Lösungen diffundieren gut und werden von Tierkohle oder $BaSO_4$ nicht absorbiert (Colloidchem. Beih., Bd. 11, p. 75—260, Upsala Chem. Univ. Lab., 1919 n. Chem. Zentralbl., Nr. 6, p, 236, 1920).

Th. Wegner stellte Untersuchungen an über die Beziehungen zwischen Grundwassersenkung und Vegetationsschädigung. Danach beziehen die Kulturpflanzen ihr Wasser durchweg aus dem sog. Haftwasser oder Sickerwasser des Bodens, dagegen nur selten aus der, über dem Grundwasserspiegel befindlichen Schicht von kapillar aufsteigendem Wasser und noch seltener aus dem Grundwasser selbst. Aus diesem Grunde wird eine Grundwasserentziehung nur in den wenigsten Fällen eine Vegetationsschädigung herbeiführen. Sollten derartige Schäden irgendwie sich bemerkbar machen, so

Digitized by Google

müßte durch Vergleiche zwischen den Erträgen benachbarter Gebiete von gleichem geologischem Bau, die nicht von der Wasserentziehung betroffen worden sind, und denen angestellt werden, die auf den Gebieten mit abgesenktem Grundwasser erzielt werden. Außerdem wäre festzustellen, ob die Pflanzenwurzelregion durch die Absenkung dem Bereich der Schicht mit kapillar gebundenem Wasser entzogen ist. Die Frage ist besonders für bergbautreibende Gegenden von Bedeutung (Glückauf, Bd. 55, S. 834—837; Ref. Chem. Zentralbl., Nr. 8, p. 311, 1920). Weitere Untersuchungen über Adsorptionserscheinungen im Boden liegen von D. J. Hissink vor (Chem. Weekblad, Bd. 16, p. 1128, 1919 u. Chem. Zentralbl., Nr. 8, 1920). An Hand von Beispielen und einer Konzentrationsisotherme wird der Begriff der Adsorption erläutert und als eine Konzentrationsveränderung in der Grenzfläche zweier Phasen bezeichnet. Im Erdboden bilden sich in den Grenzflächen chemische Verbindungen der adsorbierten Kationen und der Humus- bzw. Kieselsäure. Je feiner verteilt die adsorbierten Teilchen sind, um so mehr ähnelt nach Verf. die Adsorption einem rein chemischen Vorgang. Die Auswechselbarkeit der adsorbierten Basen wird dadurch erklärt, daß die adsorbierenden Säuren nur teilweise mit den Basen gesättigt sind. Für die scheinbare Adsorption der Phosphorsäure und des Eisenoxyds werden Erklärungen gegeben. Besonders betont wird, daß im Boden nicht die Salze, sondern nur die Kationen gebunden werden. Eine wichtige Wirkung der Adsorptionskraft des Bodens ist die, daß durch dieselbe der Säure- bzw. Alkalitätsgrad des letzteren geregelt wird. — Als vorläufige Mitteilung finden wir in der D. L. Pr., Nr. 95, 1919 Angaben von L. Ramann „Über die Wirkung des Ätzkalkes auf die physikalischen Eigenschaften und chemischen Umsetzungen im Boden." Ausgangspunkt der chemischen Bearbeitung waren Permutite, wasserhaltige Alkali-Tonerdesilikate, welche ähnliche Eigenschaften wie die im Boden vorhandenen Tonsilikate haben. Die an den Permutiten gewonnenen Erfahrungen lassen sich auf die Böden übertragen, und man kann nach Verf. für die Düngung mit Ätzkalk folgende Regel aufstellen: Schwache Düngung mit Ätzkalk führt zur Anlagerung des Kalkes an die Bodensilikate durch Adsorption. Die durch Basenaustausch freiwerdenden Ätzalkalien werden vollständig oder größtenteils durch Adsorption vom Boden gebunden. Starke Düngungen mit Ätzkalk führen zum Auftreten von Ätzalkalien in der Bodenlösung. Die alte landwirtschaftliche Erfahrung, mit Ätzkalk nicht zu reichlich auf einmal, dafür aber öfter zu düngen, findet so ihre wissenschaftliche Aufklärung. — J. Hasenbäumer und W. Suthoff stellten Untersuchungen an über die Schädlichkeit eines Übermaßes an Säuren im Boden. Als Gründe für die saure Reaktion werden angeführt 1. der Gehalt an freien Säuren (Humussäure); 2. Bildung von Mineralsäuren, entstanden durch Oxydation von Schwefelverbindungen, oder durch industrielle Abwässer; 3. Anwesenheit von wasserlöslichen sauren Salzen; 4. Anwesenheit von Tonerde- und Eisenverbindungen, die durch Kolloide oder durch bestimmte, austauschfähige Substanzen im Boden bei gleichzeitigem Mangel an Kalk absorbiert sind. Wenn der Boden durch Kalisalze entkalkt wird, treten die durch Säurebildung hervorgerufenen Schäden noch stärker hervor. Verff. haben eine Anzahl von Bodenarten auf ihren Säuregrad untersucht und festgestellt, bei welcher Acidität sich bei den verschiedenen Böden eine schädliche Wirkung bemerkbar macht (Sep.-Abdruck aus der Landw. Ztg. f. Westf. u. Lippe. H. 47, 451, 1919).

Digitized by Google

In einer bodenanalytischen Arbeit liefert Münter einen Beitrag zur chemischen Bodenanalyse (Landw. Vers.-St., Bd. 94, p. 97—113). Verf. weist zunächst darauf hin, daß die chemische Bodenanalyse von zwei Forderungen ausgeht, und zwar sollen entweder die im Boden vorhandenen Nährstoffe vollständig bestimmt werden, oder nur die von den Pflanzen leicht aufnehmbaren. Beide Methoden sind als unvollkommen zu bezeichnen, denn die Ansprüche der einzelnen Pflanzenarten sind verschieden, die Aneignungsfähigkeiten für die einzelnen Nährstoffe individuell, außerdem üben auch die Witterungseinflüsse verschiedene Wirkungen aus. Wenn nun die Bodenanalysen allein zwar auch keine genaue Auskunft über das Düngerbedürfnis geben können, so vermögen sie doch wichtige Aufschlüsse über das im Boden vorhandene Nährstoffkapital zu bieten. Sollen die in verschiedenen Laboratorien erhaltenen Ergebnisse vergleichbar sein, so muß auch die Ausführung der Untersuchungen auf gleiche Basis gestellt werden. Als Aufschließmaterial schlägt Verf. kalte Salzsäure von festzustellender Stärke vor. Zur Beurteilung des K_2O- und P_2O_5-Verhältnisses ist auch noch eine Analyse des Auszuges mit heißer konzentrierter Salzsäure geboten (3stündiges Digerieren auf dem Wasserbad bei bestimmter Anzahl von Durchschüttelungen). Zur Herstellung des kalten Auszuges schlägt Verf. folgendes Verfahren vor: 300 g Boden mit 900 ccm konzentrierter Salzsäure versetzen, 48 Stunden lang stehen lassen, stündlich umschütteln, abheben, filtrieren usw. Das Mengenverhältnis von Erde zu Säure muß gleichmäßig sein. Zur vergleichenden Untersuchung gelangten Böden von verschiedenen Erdteilen (Afrika, Amerika, Europa, Australien).

Von Arbeiten, die sich auf den Boden als Vegetationsfaktor beziehen, wären folgende zu erwähnen: In seiner im September vorigen Jahres erschienenen vierten neubearbeiteten Auflage der „allgemeinen landwirtschaftlichen Betriebslehre, Berlin 1919", Verlag von P. Parey, bespricht Aereboe in einem Sonderabschnitt: „Einfluß der Bodenbeschaffenheit auf die Betriebsform" eingehend die verschiedenen Eigenschaften des Bodens, die für das Pflanzenwachstum hauptsächlich ins Gewicht fallen. Unter den natürlichen stehen obenan die physikalischen Eigenschaften, sodann folgen in bezug auf Wichtigkeit die chemischen Bodeneigenschaften, die vornehmlich in dem größeren oder geringeren Gehalt des Bodens an schwer löslichen, leichter löslichen und leichtlöslichen Pflanzennährstoffen zum Ausdruck kommen. Es folgt dann eine Besprechung aller weiteren natürlichen und sonstigen Eigenschaften, die für die Beurteilung, die Bearbeitung usw. des Bodens von Wichtigkeit sind. — Sehr interessante Versuche, die besonders unter den jetzigen Verhältnissen wichtige Fingerzeige zu geben vermögen, wurden von Mrs. Wrangel an der Landw. Vers.-Stat. Hohenheim ausgeführt: Über den Einfluß der Bodenreaktion bei der Phosphorsäure- und Kaliaufnahme durch die Pflanze" (D. L. Pr., Nr. 90, 1919, vorläufige Mitteilung). Auf Grund der gemachten Beobachtungen, die ja nicht durchweg als neu zu bezeichnen sind, lassen sich manche bisher noch wenig geklärte Fragen der Deutung näher bringen.

Nach Mitteilungen der bayrischen Landesanstalt für Pflanzenbau und Pflanzenschutz in München (Wochenbl. d. landw. Vereins in Bayern) ist in letzter Zeit häufig die Beobachtung gemacht worden, daß Getreide auf ganzen Ackerflächen oder fleckenweise ein krankhaftes Aussehen zeigte, im Wachstum nicht vorwärts kam, und teilweise sogar einging. Nach den vorgenommenen

Digitized by Google

Untersuchungen wurde nicht selten Fritfliegenbefall oder andere Schädigung festgestellt. Die Grundursache, die das Entstehen derartiger Beschädigungen begünstigte, und auch an den Ernährungsstörungen zum Teil die Schuld trug, wurde aber auf den Kalkmangel der Böden zurückgeführt, denn es ist nachgewiesen worden, daß derartige Böden kaum eine Spur von Kalk enthielten. Wie in den „Prakt. Blättern für Pflanzenschutz", p. 132, 1919 mitgeteilt wird, liegen auch aus anderen Teilen Deutschlands derartige Meldungen vor. Vielfach ist auch ein gewisser Säuregehalt des Bodens schuld an den Erscheinungen. Auf die Wichtigkeit der Untersuchung der Böden auf den Kalkgehalt wie auf die Kalkdüngungsfrage überhaupt wird hingewiesen.

2. Pflanze und Düngung.

Auf dem Gebiet der Erforschung der Pflanzenernährung und Düngung überhaupt ist im verflossenen Jahre verhältnismäßig viel gearbeitet worden, wie dies unter den jetzigen Verhältnissen auch sehr begreiflich erscheint, da es jetzt mehr als je darauf ankommt, mit allen zur Verfügung stehenden Mitteln das, durch den Ausfall mancher bisher gebräuchlicher Düngemittel Fehlende, durch andere Maßnahmen ev. durch andere Stoffe zu ersetzen. Im Berichtsjahre sind mancherlei neue Düngestoffe auf dem Markt erschienen, die früher nicht bekannt waren, und die zu Versuchen Anregung gegeben haben. Auch die Methoden zur Bestimmung der im Boden vorhandenen und von den Pflanzen aufnehmbaren Nährstoffe, besonders der Phosphorsäure in den verschiedenen Formen sind weiter ausgearbeitet worden.

Über interessante und bis jetzt wohl noch weniger bekannte Einflüsse elektrischer Einwirkungen auf den Getreidebau berichtet W. Kollatz, (Umschau, Bd. 23, p. 386—389; Chem. Zentralbl., Nr. 18, 1919). Danach sollen in England durch Behandlung der Pflanzen mit elektrischen Strömen Ertragssteigerungen bis zu 50—80% erzielt worden sein. Das Feld wurde dabei netzartig mit Leitungsdrähten überspannt, und durch das sorgfältig isolierte Drahtnetz ein Gleichstrom von 60—100000 Volt Spannung, aber von geringer Stromstärke geleitet. — In einer Arbeit: „Vegetationsversuche mit verschiedenen Kalidüngesalzen und zur Phosphorsäurekalkdüngung" von E. A. Mitscherlich und Mitarbeiter (Landw. Jb., Bd. 53, p. 501—514) kommen die Verff. zu dem Resultat, daß der Wert der Kaliwirkung des Kaliumnitrates durch eine gleichzeitig verabreichte stärkere Gabe von Chlor wesentlich herabgesetzt wird. Stärkere Gaben von KCl können infolgedessen unter Umständen einen nachteiligen Einfluß auf die Vegetation ausüben. KCl übte bei geringer Stickstoffgabe eine schädigende, bei höherer N-Gabe eine ertragsteigernde Wirkung aus. Vergleichende Versuche mit verschiedenen Kalisalzen ergaben für K_2CO_3 die beste Wirkung, es folgen dann K_2SO_4, KNO_3, primäres und dann sekundäres Kaliumphosphat. Gleichzeitige Beigabe von $CaCO_3$ zur P_2O_5-Düngung beeinflußt die P_2O -Düngung nachteilig. Versuche über die Verwertung der P_2O_5 durch verschiedene Kulturpflanzen führten noch nicht zu einem eindeutigen Ergebnis. — In der Wochenschr. f. Brauerei, Bd. 36, p. 355—358, 1919; (ref. Chem. Zentralbl., Nr. 5, 1920) berichtet Lemmermann über Gerstendüngungsversuche, wobei die Wirkung von N, P_2O_5, K_2O und CaO und der Einfluß des Kulturzustandes des Bodens, sowie das Verhalten verschiedener Gerstensorten gegenüber einer verschiedenen Düngung geprüft werden sollten. Als Stickstoffdünger wurde verwendet $NaNO_3$, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, Natronammonsalpeter, Kalkstickstoff, Harn-

Digitized by Google

stoff und Guanol. Die Wirkung der einzelnen Düngestoffe wird in einer Tabelle klargelegt. Gleichzeitig wurde der Einfluß gewisser Beidüngungen (NaCl) und derjenige katalytisch wirkender Stoffe (Beimischung von Eisenoxyd zum Kalkstickstoff) geprüft. Eine nennenswerte Verbesserung konnte nicht festgestellt werden. Auch wurden Vergleiche angestellt über die tiefere oder flachere Unterbringung der einzelnen Dünger, wie auch über die Zeit der Anwendung. Besondere Beachtung wird der Phosphorsäuredüngungsfrage beigelegt und Verf. kommt zu dem Schluß, daß, wenn auch die Aussicht für die Beschaffung der nötigen Phosphorsäuremengen trübe sind, es doch falsch wäre, deshalb mit Stickstoff zu geizen, aus Furcht, der Stickstoff würde aus Mangel an Phosphorsäure nicht genügend zur Wirkung kommen. Die Kalidüngungsfrage wird ebenfalls eingehend besprochen und u. a. wird darauf hingewiesen, daß bei der Gerste die Rohsalze nicht besser wirken als die chlornatriumarmen Salze. Zum Schluß weist Verf. darauf hin, daß die verminderte Ertragsfähigkeit infolge Abnutzung des Nährstoffkapitals durch ausreichende Kunstdüngung wohl bald wieder beseitigt werden kann, daß es dagegen schwieriger sein wird, die durch den Mangel an Stalldünger und sonstigen organischen Düngestoffen hervorgerufenen Schäden auszugleichen. — Im Bd. 51 der Landw. Jb., p. 473 veröffentlicht Mitscherlich unter anderen Ergebnissen von Vegetationsversuchen auch einen Versuch, betreffend den Ersatz des Wachstumsfaktors Kalium durch Natrium, um zur Klärung dieser noch weniger behandelten Frage mitzuwirken. Er kommt dabei zu dem Schluß, daß das Kalium in der Pflanze durch Natrium nicht ersetzt werden kann. — Über die schädliche Wirkung der Strohdüngung und deren Verhütung berichtet O. Rahn in der ZS. f. techn. Biol., Bd. 7, p. 182—186, 1919; (ref. Chem. Zentralbl., Nr. 12/13, p. 484, 1920). Verf. weist darauf hin, daß, wenn der Boden mit Stroh oder anderen stickstoffarmen Pflanzensubstanzen versetzt wird, sich die Mikroorganismen in demselben stark vermehren, und ein Stickstoffminimum entstehen kann, das so lange anhalten wird, bis alle leicht zersetzlichen Kohlenstoffquellen zerstört sind. Während dieser Zeit können die Pflanzen dem Boden keinen Stickstoff entnehmen. Durch Stickstoffdüngung kann das N-Minimum schnell beseitigt werden. — R. Borkowski liefert einen Beitrag zur Kenntnis des Oxydationsvermögens der Wurzeln der höheren Pflanzen (Landw. Vers.-St., Bd. 94, p. 284) und weist darauf hin, daß die Oxydationstätigkeit der wachsenden Wurzeln nebst anderen im Boden verlaufenden Prozessen derselben Natur, welche die Verwitterung und Fruchtbarkeit des Bodens beeinflussen, eine recht wichtige Rolle spielt. — P. Liechti und E. Truninger veröffentlichten eine Arbeit über die Kalkempfindlichkeit des Leines (Mitt. d. Schweiz. agrikulturchem. Anstalt Bern, D. L. Pr., Nr. 9, p. 65, 1920). Die Verff. bestätigen die bereits von Fischer-Göttingen gemachten Angaben (D. L. Pr., Nr. 58, 1919), in der die schädliche Wirkung kurze Zeit vor der Bestellung verabreichter Kalkgaben besprochen wird. Die Ergebnisse der eigenen, in derselben Richtung angestellten Vegetationsversuche, sind von solcher Schärfe und Eindeutigkeit, daß dieselben wohl auch ohne weiteres auf Feldversuche und somit auf die Praxis übertragen werden können.

Ein weitgehendes Interesse wurde im vorliegenden Berichtsjahre der Frage der Beschaffung phosphorsäurehaltiger Düngemittel und der Erforschung ihrer Wirkung zugewandt. J. A. Stenius, der die Lösungswirkung von verdünnter Citronensäure und verdünnter Salpetersäure auf Boden-

Digitized by Google

phosphate prüfte (Journ. of Ind. and Engin. Ch., Bd. 11, 1919; Wooster. Ohio: Landw. Vers.-St. d. Dept. of Chemistry; ref. Chem. Zentralbl., Nr. 1, 1919) folgert aus seinen Versuchen, daß verdünnte Citronensäurelösung sowohl wie verdünnte Salpetersäure ein ausgezeichnetes Lösungsvermögen für Bodenphosphate besitzen und daß die gefundene Phosphorsäure der ausnutzbaren entspricht. Sind die zu untersuchenden Bodenarten sehr kalkreich, so empfiehlt es sich, einen Überschuß des Lösungsmittels entsprechend der Basizität des Bodens zu verwenden. Auf die Einzelheiten der Arbeit, die Konzentrations- und Mengenverhältnisse, die anzuwenden sind, kann hier nicht eingegangen werden. Neutrale Ammoncitratlösung ist weniger geeignet, die gefundenen Werte entsprechen nicht der wirklichen Ausnutzung. — Louis Tirelli behandelt an Hand der darüber vorliegenden Erfahrungen die Frage, ob es möglich erscheint, die Aufschließung der unlöslichen Calciumphosphate statt mit H_2SO_4 mit SO_2 auszuführen, die in großen Mengen bei der technischen Verwertung sulfidischer Erze entsteht und verloren geht. Die bisher in dieser Hinsicht gemachten Vorschläge können nicht verwertet werden, weil keine Möglichkeit besteht, sie in die Praxis umzusetzen (Rev. des produits chim., Bd. 22, p. 5—8; Chem. Zentralbl., Nr. 9, 1919). — Mit der Untersuchung der Löslichkeit von Schlacken in schwachen organischen Säuren (Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Milchsäure, Essigsäure, Oxalsäure) befaßten sich M. Sirot und G. Jorez (Ann. Chim. analyt. appl., Bd. 80—85, Station agronomique de l'Yonne; Ref. Chem. Zentralbl., Nr. 9, 1919). Es wurde die Löslichkeit folgender Bestandteile festgestellt: P_2O_5, CaO, SiO_2, Fe_2O_3, MnO, MgO. Kalk und Eisenoxyd ist im allgemeinen leicht, Magnesia bis zu 40% löslich. Die Löslichkeit der P_2O_5 wechselt zwischen 25—100% und ist hauptsächlich von der Feinheit der Mahlung des Materials abhängig, während die Löslichkeit der Kieselsäure in Citronensäure, Äpfelsäure und Milchsäure nahezu 100% erreicht. Da die Löslichkeit der Kieselsäure proportional den Mengen löslicher Phosphorsäure ansteigt, scheint die Lösung in Form eines Silicophosphates vor sich zu gehen. — Von den Farbenfabriken Fr. Bayer u. Co., Leverkusen, wird ein neues Verfahren zum Aufschließen stark eisen- und tonerdehaltiger Phosphate beschrieben, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Phosphorite in Gegenwart von Gips mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt. Man erhält auf die beschriebene Weise ein Superphosphat, in dem 85% der Gesamt P_2O_5 als wasserlösliche P_2O_5 enthalten sind und das in bezug auf Streu- und Mischfähigkeit ein tadelloses Erzeugnis darstellen soll. Ein besonderer Vorzug desselben besteht noch darin, daß ein Rückgang der Wasserlöslichkeit nicht eintreten soll (D.R.P. 303333, Kl. 16 ausgeg. 30. 6. 1919; Chem. Zentralbl., Nr. 14, 1919). — J. Hendrick weist in einer Abhandlung „Die Phosphatindustrie" u. a. darauf hin, daß es in Zukunft zur Ersparnis von Rohmaterialien (Schwefelsäure usw.) notwendig sein wird, mehr Rohphosphate zu verwenden, und daß dies sich auch ermöglichen läßt, wenn die Rohphosphate in fein gepulvertem Zustande verwertet werden. Als Beweis führt er eine Reihe von Feldversuchen an, die mit Rüben angestellt worden sind, und die sehr zugunsten dieser Annahme sprechen (Journ. Soc. Chem. Ind., Bd. 38, K. 155—157; Chem. Zentralbl., Nr. 16, 1919). — O. Rosenthal bespricht verschiedene Verfahren zur Herstellung von Superphosphaten durch Mischen von Rohphosphaten mit Phosphorpentoxyd unter besonderen Bedingungen (D.R.P. 315393, Kl. 16, ausgeg. 29. 10. 1919). Wieweit das Verfahren zu greifbaren Erfolgen geführt hat, darüber liegen noch keine Mitteilungen vor.

Digitized by Google

Über stickstoffhaltige Düngestoffe und vergleichende Versuche, die mit solchen angestellt worden sind, wäre folgendes anzuführen: Clausen führte Versuche aus mit schwefelsaurem Ammoniak, Kaliammonsalpeter, Natronsalpeter, Natronammonsalpeter und salzsaurem Ammoniak, um ev. Unterschiede in der Wirkung der einzelnen Düngestoffe festzustellen (D. L. Pr., Nr. 10 u. folg., 1920). Die genannten Düngemittel wurden bei Roggen, Hafer, Buchweizen, Flachs, Kartoffeln und Erbsen geprüft. Die Stickstoffwirkung war überall eine recht gute, große Unterschiede waren nicht festzustellen. Bei Getreide steht schwefelsaures Ammoniak an erster Stelle. Für Natronammonsalpeter wie auch für Kaliammoniaksalpeter wird es als auffallend bezeichnet daß diese beim Getreide in der Leistung zunehmen, wenn der Boden lehmhaltig ist, Natronammonsalpeter hat sich am schlechtesten bei Kartoffeln bewährt, hier ist schwefelsaures Ammoniak vorzuziehen. — Von Jacobson wird über dänische Versuche mit Stickstoffdüngern verschiedener Art berichtet (D. L. Pr., Nr. 13, 1920). Verf. kommt auf Grund der angestellten Versuche zu der Auffassung, daß der Wert der einzelnen Stickstoffdünger nach Pflanzenart und Boden wechselt, und daß derselbe nicht ohne Angabe der Pflanzenart beurteilt werden darf. — In einer Entgegnung auf die von O. Nolte gemachten Einwendungen über die Erklärungen des Stickstoffverlustes in der Jauche nimmt E. Blanck nochmals Stellung zu der Frage, um die vorgebrachten Zweifel auf Grund seiner exakt ausgeführten Untersuchungen zu widerlegen (Landw. Vers.-St., Bd. 94, p. 285 u. f.) Er weist nach, daß die Verluste auf die Verdunstung von Harn bzw. Jaucheflüssigkeit zurückzuführen sind, wogegen Nolte die Anwesenheit von CO_2 oder dem Fehlen derselben die Bedeutung eines allein gültigen Faktors für Bindung oder Entbindung des Ammoniakstickstoffs zuschreiben zu sollen glaubt. — Eine Methode zur Bestimmung von Bodennitraten wird von H. A. Noyes beschrieben (Journ. of Ind. and Engin. Ch., Bd. 11; ref. Chem. Zentralbl., Nr. 1, 1919). Die von ihm angegebene Phenoldisulfosäuremethode besteht darin, daß eine bestimmte Menge Boden (50 g) mit 200 ccm Wasser ½ Stunde lang ausgeschüttelt wird. Die Lösung wird abfiltriert und 5 ccm des klaren Filtrates werden in einer Porzellanschale eingedampft. Gleichzeitig wird eine Vergleichslösung (5 ccm KNO_3 Lösung. 1 ccm = 0.0001 g KNO_3) eingedampft. Durch Vergleich auf kolorimetrischem Wege kann die Menge der Bodennitrate festgestellt werden.

Eine kleinere Anzahl von Arbeiten beziehen sich ferner auf die Eigenschaften, Wirkung und Bestimmungsmehode des Kalkstickstoffs. Zur Herstellung eines nicht staubenden, jedoch keimtötenden Kalkstickstoffs schlägt H. S. Gerdes eine Mischung desselben mit Carbolineum vor. Die Vermischung erfolgt zweckmäßig in einer Kugelmühle, die Menge des anzuwendenden Carbolineums wird zu 2—6 % vorgeschlagen. Die fertige Mischung soll nicht zusammenbacken und gut streufähig sein (D.R.P. 312493. Kl. 16, ausgeg. 23. 5. 1919). — Eine andere Methode zur Beseitigung des Staubens empfiehlt Th. Waage (D.R.P. 313414, Kl. 16, ausgeg. 9. 7. 1919). Er schlägt vor als Mischungsmaterial Melasseschlempe oder Kalisalzlösung zu verwenden. Hierdurch soll stärkere Erwärmung und Bildung von schädlichem Dicyandiamid vermieden werden. — Zur Veredelung des Kalkstickstoffs schlägt J. Baumann (Chem.-Ztg., Bd. 44, p. 158—159, 1920) eine Kombination des Ammoniaksodaprozesses mit dem Kalkstickstoffbetrieb vor, wobei Chlorammonium gewonnen werden soll. Das Verfahren wäre derart einzurichten,

Digitized by Google

daß man das aus dem Kalkstickstoff abgespaltene Ammoniak direkt in den Sodaprozeß eintreten läßt, und aus der Filterlauge NH_4Cl gewinnt, oder derart, daß man das Ammoniak zugleich mit CO auf die Abfallauge einwirken läßt. Das gewonnene Chlorammonium kann zweckmäßig bei der Darstellung von Mischdüngern Verwendung finden. — Ein verbessertes Verfahren zur Bestimmung des Dicyandiamids im Kalkstickstoff wurde von F. W. v. Dafert und K. Miklanz ausgearbeitet. (Zur Bestimmung des Dicyandiamids im Kalkstickstoff: ZS. f. landw. Vers.-Wesen in Österreich, B. 22, p. 1—14 und Chem. Zentralbl., Nr. 4, 1919). Das von Hager und Kern (ZS. f. angew. Ch., Bd. 30, p. 53, C. Bd. I, p. 815, 1917) ausgearbeitete Verfahren versagt nach Untersuchungen Kappens (ZS. f. angew. Ch., Bd. 31, p. 31, C., Bd. I, p. 573, 1918) bei Gegenwart von Harnstoff. Verff. haben für diesen Fall das Verfahren von Großmann (Ber., Bd. 39, p. 3356, 1906, II, p. 1585 u. 1873) umgekehrt. Da das Nickelsalz des Dicyandiamids nach Verff. in stark alkalischer Lösung quantitativ ausfallen würde, so wird Mannit zugesetzt, wodurch diese Fällung verhindert wird. Von einer genauen Beschreibung des Verfahrens muß hier wegen Raummangels abgesehen worden. Es wird vorgeschlagen, so lange einwandfreie Erfahrungen über die Einwirkung des Dicyandiamids auf das Pflanzenwachstum nicht vorliegen, einen höheren Gehalt des Kalkstickstoffs an dem genannten, für die Pflanzen schädlichen Giftstoff als 2% nicht zuzulassen, entgegen dem von Popp (Mitt. d. D. L. G., Bd. 32, p. 776) als zulässig zu betrachtenden Gehalt von 5%.

Über die Wirkung des sog. Nitraginkompostes (N.-Kulturen) wurden im Berichtsjahre von Pfeiffer-Breslau (D. L. Pr., Nr. 100, 1919) und Ahr-Weihenstephan (Wochenbl. d. Landw. Ver. in Bayern, Nr. 1, 1920) Versuche angestellt. Beide Verff. kommen zu dem Schluß, daß den sog. N.-Kulturen, wie auch den anderen sog. Bakteriendüngern eine ertragsteigernde Wirkung auf unsere Kulturpflanzen nicht zugeschrieben werden kann, so daß vor dem Ankauf dieser Präparate gewarnt werden muß. — Chr. Barthel liefert einen Beitrag zur Nitrifikation des Stallmiststickstoffs in der Ackererde (Zbl. f. Bakt. u. Parasitenkde., Bd. II, Abt. 49, p. 382—392, 1919 u. Chem. Zentralbl., Nr. 2, 1920). Verf. stellte Versuche an über die Salpeterbildung unter besonders günstigen Verhältnissen in Ackererden von verschiedener Reaktion. Es zeigte sich, daß der in den ersten 4—5 Monaten gebildete Salpeterstickstoff stets nur einem (größeren oder geringeren) Teil des $NH_3 = N$ im Dünger entspricht. Wenn demnach die Stickstoffwirkung des festen Düngers im ersten Vierteljahr wahrscheinlich nur seinem Ammoniak-Stickstoff zuzuschreiben ist, so kann der Gehalt des letzteren doch nicht als Norm für den Wert des Stallmistes als Stickstoffdünger angenommen werden, da die Wirkung des genannten Düngers, abgesehen von dem nur teilweisen Übergang in $NH_3 = N$ auch anderen Stickstoffverbindungen zuzuschreiben ist. Die Bildung von Salpeter-Stickstoff kann in Ackererden von guter Kultur, aber von saurer Reaktion ebenso kräftig vor sich gehen, wie in neutralem Boden. Es wurde außerdem bestätigt, daß der Stickstoff des schwefelsauren Ammoniaks in sauren Böden schlechter nitrifiziert wird, als organischer Stickstoff.

Auch im vorliegenden Berichtsjahr waren ebenso wie im verflossenen die Arbeiten, welche das Kali, den Kalk und Magnesia zum Gegenstand der Untersuchung haben, verhältnismäßig gering. — In seinem neuen Buch, betitelt das Kalk-Kaligesetz, bespricht Ehrenberg (Verlag Parey, Berlin,

Digitized by Google

1919) ein Gesetz, das durch ihn selbst folgendermaßen definiert wird: Wird für eine nur schwächer mit Kali versorgte Pflanze die Kalkzufuhr erheblich gesteigert, so tritt hierdurch ein Zurückdrängen der Kaliaufnahme ein, welche erhebliche Schädigungen im Gefolge haben kann. Durch eine einseitige Kalizufuhr kann aber wieder die Pflanze vor Kalküberschwemmung bewahrt und zu günstigerer Entwicklung gebracht werden." Dieser Satz wird durch eigene Versuche, sowie durch kritische Bearbeitung zahlreicher Fachgenossen bekräftigt und erhärtet. Die Schrift bietet im übrigen eine Fülle von Anregungen, die sich auf die Kalk- und Kalifrage beziehen, worauf an dieser Stelle nur kurz hingewiesen werden kann. — Bei dem seinerzeit herrschenden Kalimangel hat man in Schweden versucht, Kali aus Seesalzen zu gewinnen, worüber H. G. Söderbaum berichtet (Bd. Zentralbl. f. Agr., Bd. 48, p. 334 bis 336, 1919). Die Seesalze bestehen hauptsächlich aus den Chloriden von Kalium, Natrium und Calcium, manchmal enthalten sie auch Kalkhydrat. Die Salze haben eine befriedigende Wirkung ausgeübt. Auch Kalikalk, der durch Erhitzen von Feldspat, Kalkstein und Gips gewonnen werden kann, zeigte eine befriedigende Wirkung. — Über die Wirkung der Magnesia als Düngemittel äußert sich A. Felber (in der Ernährung der Pflanze, Nov. 1919) dahingehend, daß er der Magnesia eine größere Bedeutung in der Pflanzenernährungslehre zuschreiben will. Verf. fordert, daß der Prüfung dieser Frage größeres Gewicht beigemessen werden müsse und kommt zu der Annahme, daß die Düngewirkung der Magnesia bisher sehr unterschätzt worden ist.

Die in jüngster Zeit häufiger besprochene Frage der Bedeutung der Kohlensäure als Produktionsfaktor wird neuerdings durch einige weitere Beiträge gewürdigt. Gerlach kann sich für den Vorschlag, die Kohlensäure zu Düngungszwecken zu verwenden, nicht erwärmen (Mitt. d. D. L. G., Nr. 18, 1919). Wenn auch die zugeführte CO_2 einen gewissen günstigen Einfluß auf das Pflanzenwachstum auszuüben vermag, so ist nach seiner Ansicht die Wirkung doch zu gering, um im Freiland die Rentabilität der Anlage zu sichern. Für Treibhäuser wird das Verfahren eher Aussicht auf Erfolg bieten. — Mit großem Erfolg hat F. Riedel Kalkofengase als CO_2 zu Düngezwecken verwandt (Tonind.-Ztg., Bd. 43, p. 607—610, 17./6. u. p. 619—620, 19./6.). Er baute in unmittelbarer Nähe von Kalköfen Gewächshäuser, die mit landwirtschaftlich wichtigen Kulturpflanzen bestellt wurden. Aus den eingehend geschilderten Versuchen geht hervor, daß sich unter dem Einfluß von Kohlensäure ein üppiges Wachstum und früheres Reifen der Pflanzen bemerkbar machte, und daß die Erträge gegen ungedüngt bedeutend höher waren. Vorbedingung für den Erfolg ist es, daß die Gase frei von pflanzenschädlichen Bestandteilen, besonders schwefliger Säure sein müssen. — Besonders eingehend befaßt sich F. Bornemann mit der Frage der Kohlensäuredüngung. Unter dem Titel: „Kohlensäure und Pflanzenwachstum" ist vor kurzem ein Buch von ihm erschienen (Verlag Parey, Berlin), in welchem er den Nachweis bringt, daß die Größe der Ernte der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen in weitestem Maße von der Kohlensäureerzeugung des Bodens abhängig sei. Leider verbietet es der Raum, an dieser Stelle näher auf die Frage einzugehen.

Von Arbeiten, die sich auf bie Verbesserung, resp. Vervollkommnung der Analysenmethoden beziehen, wären folgende zu erwähnen: 1. die Gretesche Volumetrische Direktmethode (Landw. Vers.-St., Bd. 94, p. 191—195), die auf einer Fällung der P_2O_5 durch Molybdän beruht. Als Indikator wird

Digitized by Google

Leimlösung zugesetzt. Eine gewisse Schwierigkeit liegt in der Erkennung der Endreaktion, die auch viele Fachgenossen von der Anwendung der Methode zurückgeschreckt hat. Tuinzing hält die Bedenken für übertrieben und hebt hervor, daß bei einiger Übung sich Massenanalysen schnell und sicher mit Hilfe der genannten Methode durchführen lassen. — A. Stutzer befaßt sich eingehend mit der Bestimmung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat, worüber schon vielfach Untersuchungen angestellt worden sind (vgl. ZS. f. analyt. Ch., p. 192, 1907 und p. 161, 1912, ferner Landw. Vers.-St., Bd. 55, p. 183 u. Bd. 89, p. 342, ferner Metge, Laboratoriumsbuch für Agrikulturchemiker, p. 156 usw.). Verf. geht genau auf die einzelnen Methoden ein und beschreibt zum Schluß ein Verfahren, wie es von ihm selbst ausgearbeitet worden ist und das auch zu sehr gut übereinstimmenden Ergebnissen geführt hat. — Weitere Angaben über neue Untersuchungsmethoden von Düngemitteln werden von Neubauer gemacht, und zwar berichtet er über die Feinheitsbestimmung des gemahlenen Gipses, die Phosphorsäurebestimmung im Rhenaniaphosphat und über die Untersuchung von Kalkstickstoff (Landw. Vers.-St., Bd. 95, p. 11 u. folg.). — Untersuchungen über die Stickstoffbestimmungen in Nitraten wurden von F. Pilz ausgeführt (ZS. f. das landw. Vers.-Wesen in Deutsch-Österreich, H. 7 u. 8, p. 180, 1919). Verf. äußert sich dahin, daß von den 3 Methoden, die er geprüft hat, die Devardasche Methode vor der Arndschen und der Nitromethode den Vorzug größerer Sicherheit hat, und daß sie auch aus Sparsamkeits- und anderen Gründen vor den anderen den Vorzug verdient.

Verschiedene Arbeiten beschäftigen sich mit der Verwendung gewisser Stoffe zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen: Parasiten, schädlichen Insekten u. dgl. — Über die Giftigkeit des Chlorpikrins gegenüber gewissen niederen Tieren und über die Möglichkeit, diese Substanz als Parasitenbekämpfungsmittel zu verwenden, berichtet Gabriel Bertrand (C. r., Bd. 168, p. 742—744; Ref. Chem. Zentralbl., Nr. 8, 1919). Verf. empfiehlt Chlorpikrin zur Bekämpfung schädlicher Insekten u. dgl. Bei Raupen und Larven von Lepidopteren, Larven von Hymenopteren und Blattläusen wurde tödliche Wirkung bei 5—10 Minuten langer Einwirkung einer Atmosphäre mit 1—2 g Chlorpikrin im Liter festgestellt. Sogar bei einer um die Hälfte geringeren Konzentration wurde eine starke Wirkung beobachtet. Die Larven verloren Kraft und Beweglichkeit und starben 24—28 Stunden nach der Behandlung — Eine neue Möglichkeit zur Bekämpfung der Reblausgefahr sieht Popoff in einer gänzlich veränderten Weise der bisherigen Kultur. Danach soll der Weinstock zuerst gekräftigt werden, er soll zum Baum heranwachsen, ehe man ihn schneidet Hiermit deckt sich auch eine Ansicht Oberlins. Neben dieser Maßnahme wird empfohlen, den Boden nicht so oft durch mechanische Bearbeitung zu lockern, er soll im Gegenteil fest bleiben, um dem Eindringen der Phyloxera möglichst großen Widerstand entgegenzustellen (ZS. f. angew. Entomol., Bd. 5, p. 217—225, Universität Sofia; Ref. Chem. Zentralbl., Nr. 13, 1919). — In der gleichen Zeitschrift wird ein von L. Reh empfohlenes Verfahren zur Bekämpfung eines in Rumänien häufig vorkommenden Schädlings der Sonnenblume besprochen. Diese Bekämpfung erfolgt am besten durch sofortige Beseitigung aller Rückstände bei der Ernte, auch tiefes Bearbeiten des Bodens und möglichst frühe Aussaat sollen den Kampf gegen den genannten Schädling wirksam unterstützen. Ferner äußert sich K. Kleine über die Bekämpfungsweise einer Aas-

Digitized by Google

käferart, welche die Rübenblätter annagen. Die befallenen Rüben sind zu beseitigen, wenn die Beschädigung ihren Höhepunkt erreicht hat. Kräftige Stickstoffdüngung ist am Platze. — In das Gebiet der Untersuchung von Pflanzenkrankheiten fällt auch eine Arbeit von G. Gaßner, der über Untersuchungen über die Sortenempfänglichkeit von Getreidepflanzen gegen Rostpilze berichtet (Zentralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt., Bd. 49, p. 185 bis 249, 1919 u. Chem. Zentralbl., Nr. 8, 1919). Verf. kommt zu dem Ergebnis, daß zwischen wirklicher und „scheinbarer" Verschiedenartigkeit der Rostempfänglichkeit der Pflanzen unterschieden werden muß. Letztere kann besonders durch Unterschiede in der Entwicklungsgeschwindigkeit der Pflanzen teils allein, teils in Verbindung mit Verschiedenheiten der klimatischen Faktoren bedingt sein. Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, wird über die Resultate von Versuchen berichtet, die in den Jahren 1907—10 im subtropischen östlichen Südamerika über die Empfänglichkeit verschiedener Getreidesorten (Gerstenarten deutscher Herkunft, Hafer verschiedener Herkunft, Weizen deutscher und ausländischer Arten und Mais gegen die dort heimischen Rostarten) angestellt worden sind.

Über die Wirkung von Mangan und anderen Reizstoffen auf die Entwicklung und das Wachstum der Pflanzen wurden folgende Untersuchungen angestellt. J. S. Hargue berichtet über den Einfluß von Mangan auf das Größenwachstum von Weizen (Journ. of Ind. and Engin. Chem., Bd. 11, 1919; Ref. Chem. Zentralbl., Nr. 9, 1919). Nach Versuchen des Verf. steigert Mangan in starker Verdünnung das Größenwachstum von Weizen, ebenso Größe und Stickstoffgehalt der Körner. Basische Schlacke enthält pro Tonne an 100 Pfd. Mangan und kann demnach als Zusatz zu Düngemitteln dienen. — A. Gautier und P. Clausmann prüften den Einfluß der Fluoride auf die Vegetation (C. r., Bd. 168, p. 976—982; Ref. Chem. Zentralbl., Nr. 11, 1919). Von 12 Pflanzenarten, die in einem aus Birkenholzkohle bestehenden Kulturboden, der nach dem Auswaschen mit heißen Säuren und Wasser nur noch 1,87 mg Fluor pro kg enthielt, unter gleichen Bedingungen, aber mit und ohne Zusatz von Kaliumfluorid kultiviert wurden, sind 7 durch Fluorzugabe im Wachstum gefördert worden, 3 zeigten keinerlei Änderung und 3 gaben geringere Ernten. — O. Lemmermann und A. Einecke stellten Untersuchungen an über den Einfluß einer Beidüngung von Eisenoxyd, bzw. von Kochsalz auf die Wirkung des Kalkstickstoffs, bzw. des schwefelsauren Ammoniaks. Dabei stellte sich heraus, daß die Wirkung des Kalkstickstoffs durch eine Beifügung von katalytisch wirkendem Eisenoxyd nicht verbessert werden kann, ebenso wie auch eine Beigabe von Kochsalz die Wirkung von schwefelsaurem Ammoniak nicht erhöhen konnte.

Daß gewisse künstliche Düngemittel, wenn sie durch irgendwelche unglücklichen Zufälle von Tieren aufgenommen werden, giftige Wirkungen im Gefolge haben können, ist bekannt. Zur genaueren Klärung der Frage wurden von Günther und von Czadek diesbezügliche Versuche angestellt (ZS. f. das landw. Versuchswesen in Deutsch-Österreich, Bd. 22, p. 69—82). Geprüft wurden Thomasmehl, Superphosphat, 15- und 40proz. Kalisalz, Ammoniumsulfat, Kali- und Natronsalpeter und Kalkstickstoff. Die betreffenden Düngemittel wurden mit Mehl und Wasser zu einer halbfesten Masse vermischt und zwangsweise den Versuchstieren (Schafen) verabreicht. Durch die Versuche wurde die schon länger bekannte Giftwirkung für die beiden Salpeterarten bestätigt. 1—2 g Natronsalpeter pro kg Körpergewicht kann als tödlich

Digitized by Google

wirkende Gabe genügen, und zwar ist es gleich, ob die genannte Menge auf einmal oder innerhalb einiger Tage aufgenommen wird. Auch schwefelsaures Ammoniak, Kainit und besonders das 40proz. Salz können giftig wirken. Superphosphat ist ebenfalls nicht ungefährlich. Thomasmehl und Kalkstickstoff scheinen dagegen harmloser zu sein. Auf alle Fälle zeigen die Versuche, daß größte Vorsicht am Platze ist.

Die häufig auftretende Erscheinung des Zusammenbackens von gewissen Düngestoffen beim Lagern derselben ist ebenfalls bekannt. Zur weiteren Klärung der Frage wurden von F. Scott Fowweather über die Einwirkung von Superphosphat auf Ammoniumsulfat bei längerem Lagern Untersuchungen angestellt (Journ. Soc. Chem. Ind., Bd. 38, p. 110—112; Ref. Chem. Zentralbl., Nr. 16, 1919). Es sollten besonders die Bedingungen studiert werden, welche das Zusammenbacken beeinflussen, um dasselbe ev. so beschleunigen zu können, daß es noch in der Fabrik eintritt und eine nochmalige Mahlung vor dem Versand möglich ist. Es ergab sich, daß das Maß des Zusammenbackens erhöht wird bei Abnahme der freien Säure des Gemisches, ebenso wird es durch Feuchtigkeit begünstigt. Aber auch noch andere Ursachen müssen hier mitspielen, die aber nicht festgestellt werden konnten, da ihre Wirkungen durch den Einfluß der beiden genannten Faktoren verdeckt worden sind. — Über das Mischen von Düngemitteln mit Einbeziehung der neuen Erzeugnisse der Kunstdüngerindustrie veröffentlicht Schneidewind in Nr. 42 der Landw. Wochenschr. f. die Prov. Sachsen, p. 414, 1919 (vgl. „Die Ernährung der Pflanze", Nr. 4, 1920) einen neuen Düngestern nach dem Muster von B. Schulze, aus dem ersichtlich ist, welche Düngemittel miteinander gemischt werden dürfen, und welche von einer Mischung auszuschließen sind. Gleichzeitig sind dazu im Text eingehend die Gründe erörtert, welche für besagte Maßnahmen in Betracht kommen und außerdem, welche Vorsichtsmaßregeln beim Mischen der Düngemittel beachtet werden müssen.

3. Futtermittel und Tierernährung.

Auch im Berichtsjahre 1919/20 nimmt die Frage der Untersuchung der Futtermittel, sowie die Erforschung der Ausnutzung der verschiedenen Futtermittel durch den Tierkörper, wie vor allem die Besprechung einer Reihe von neueren Futterstoffen, die man teilweise als Futtermittelersatzstoffe ansprechen könnte, einen breiten Raum ein. Von derartigen Ersatzfuttermitteln wäre zunächst die künstlich hergestellte Hefe zu erwähnen. Ein Verfahren zur Herstellung derartiger Futterhefe wird vom Verein der Spiritusfabrikanten in Deutschland in Vorschlag gebracht (D.R.P. 299649, Kl. 53g, ausgeg. 19. 9. 19; Chem. Zentralbl., Bd. IV, p. 626, 1919). Das Verfahren besteht, kurz gesagt, darin, daß Zuckerlösungen mit menschlichem oder tierischem Harn vermischt, und nach dem-Prinzip der Lufthefefabrikation auf Hefe verarbeitet werden. Der Fabrikationsvorgang vollzieht sich innerhalb 20 Stunden, so daß die, z. B. in einem Viehstall täglich abfallende Harnmenge in der Zeit von fast nur einem Tage in Futterhefe umgewandelt werden kann. — G. Beckstrom beschreibt ein Verfahren zur Umwandlung des Mageninhaltes der Schlachttiere in ein Trockenfutter (D.R.P. 300 063, Kl. 53g, ausgeg. 16. 7. 19; Chem. Zentralbl., Nr. 16, 1919). Das Verfahren besteht darin, daß der Mageninhalt mit solchen Mengen rohfaserreicher Pflanzenbestandteile (Häcksel, Heu, Reisig, Haidekraut, Sägemehl usw.) vermischt wird, daß der Saft des Mageninhaltes in der Masse ungefähr gebunden wird.

Digitized by Google

Das Gemisch wird dann einer Gärung bei etwa 40° überlassen, und zwar so lange, bis die anfänglich heftige Gasentwicklung aufgehört hat. Noch ein weiteres Verfahren wird angegeben, welches kurz darin besteht, daß als Aufsaugematerial Torfmoos benutzt wird, der die Wände des Raumes, in dem die Masse verarbeitet wird, bekleidet.

Ein weiteres Verfahren zur Gewinnung von Futtermitteln, das ebenfalls zum Patent angemeldet wurde (D.R.P. 318413, ausgeg. 15. 1. 1920), eingereicht von den Holsteiner Ölwerken G. m. b. H., Altona, besteht darin, daß die Samen gewisser Ölfrüchte und auch andere Samenarten bzw. die Preßrückstände derselben, mit Wasser zu einem Brei angerührt, schwach angesäuert, und dann unter Druck erhitzt werden. Hierdurch soll es gelingen, die Sapotoxine und Bitterstoffe zu zersetzen resp. abzuscheiden, ferner soll hierbei die vorhandene Stärke in Zucker umgewandelt werden. — G. Wiegner und H. Mehlhorn empfehlen die Herstellung von sog. Preßkartoffeln als Futtermittel, da dieses Verfahren billiger sei als das Trocknen der Kartoffeln. In einer Reihe von Versuchen werden Vergleiche angestellt über die Rentabilität und Zweckmäßigkeit und zum Schluß gezeigt, daß sich aus den Preßkartoffeln durch Absieben auch ein gutes Kartoffelmehl herstellen läßt (Journ. f. Landw., Bd. 67, p. 151—170, 1919). — F. Lehmann schlägt ein Verfahren vor zur Umwandlung von zellulosehaltigen Stoffen in leichter verdauliche Futtermittel, und zwar durch Erhitzen mit Alkali (D.R.P. 307616, ausgeg. 18. 11. 1919). Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß den die Aufschließung bewirkenden Alkalien gegen Ende der Reaktion Sauerstoff zugeführt wird, und zwar entweder durch Einblasen oder mit Hilfe von Sauerstoffüberträgern. Die Einführung von Sauerstoff soll den Zweck haben, einen Teil der Zellulose zu Säure zu oxydieren, dadurch das Alkali abzustumpfen und ein schmackhaftes Futtermittel zu erzielen. Als Sauerstoff abgebende Stoffe wird Natriumsuperoxyd und Kalisalpeter genannt (Chem. Zentralbl., Nr. 12/13, p. 502, 1920). — Von K. Hornbogen wird die Herstellung eines Futtermittels aus Radesamen empfohlen (D.R.P. 309987; Chem. Techn. Übers., Bd. 43, p. 37, 1919). Der Samen der Kornrade enthält Saponin, welches verhindert, daß das sehr nährstoffreiche Material von hohem Protein- und Fettgehalt als Futtermittel ausgenutzt werden kann. Die Versuche, den Giftstoff durch Rösten zu entfernen, haben zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt. Nach dem vorgeschlagenen Verfahren werden die Radesamen in einem Bade von mehrmals gewechseltem Wasser bei niedriger Temperatur unter Luftabschluß mehrere Tage eingeweicht und danach einer schnellen Vortrocknung mittels warmer Luft von 50—60° und unmittelbar anschließender Fertigtrocknung unterworfen. Durch die niedrige Temperatur des Wassers und den Luftabschluß soll das Keimen der Samen verhindert werden, wodurch ein starker Verlust an löslichen Eiweißkörpern, Stickstoffverbindungen der Amidogruppe und phosphorsauren Salzen herbeigeführt wurde. Enthält der Radesamen viel Wicken, z. B. 50—60%, so befreit man das Gemisch vorher von denselben. Bei geringerem Gehalt, 25—30%, ist das Reinigen nicht erforderlich. Da jedoch der Wickensamen eine Reaktion auf Blausäure zeigt, so wendet man in diesem Fall ein schwach alkalisches (bis ¼% Alkali) Wasserbad an. Enthält der Wickensamen Bruchweizen, so wird die Einweichdauer im Wasserbade um 1—2 Tage abgekürzt und es findet nur eine kurze Vortrocknung mit schneller Steigerung der Temperatur bis auf 90° für das Nachtrocknen statt. Bei Anwesenheit geringer Mengen Unkrautsamen (unter 5%)

Digitized by Google

kann das beschriebene Verfahren ohne weiteres Anwendung finden. — Die in den Weinhefebrennereien nach dem Abdestillieren des Alkohols und Abläutern des Weinsteins erhaltenen Rückstände, und zwar sowohl die feuchte abgepreßte Hefe (Weinhefekuchen), wie auch die getrockneten Rückstände können nach M. Kling (Wein und Rebe, Monatsschr. f. Weinbau u. Kellerwirtschaft, Bd. I, p. 571—582, 1919/20) auch als Futtermittel Verwendung finden. Der Gehalt an Weinstein sollte in diesem Material nicht mehr als 2 % bei 40 % Trockensubstanz betragen, da andernfalls nachteilige Wirkungen zu befürchten sind. Verf. empfiehlt die Weinheferückstände in erster Linie als Schweinefutter. Auch für Milchkühe können dieselben Verwendung finden, während sie für Pferde weniger geeignet sind.

Über die Zusammensetzung und Verdaulichkeit einiger Ersatzfuttermittel liegen folgende Untersuchungen vor: Honcamp, Nolte und Blanck stellten Versuche an über den Futterwert von Pansenmischfutter, Leimgallertefutter, Maiskolbenschrot, Zuckerrübensamen, Ackerbohnenkleie, Nesselmehl und Zuckerrübenschwänze (Landw. Vers.-St., Bd. 94, p. 153—180, 1919). Die Verdaulichkeit wurde durch Ausnutzungsversuche an Hammeln festgestellt. Es ergab sich, daß das Pansenmischfutter bezüglich seines Futterwertes ungefähr mit grober Weizenkleie auf eine Stufe zu stellen ist. Bezüglich des Leimgallertefutters wäre zu bemerken, daß die Verdaulichkeit der Stickstoffsubstanz recht befriedigend ist, während diejenige der anderen Nährstoffe sich als gering ergab. Das betr. Futtermittel bestand aus einem Gemisch von 50 Teilen Spelzspreumehl, 25 Teilen Leimgallerte, 20 Teilen Heidemehl I und 5 % anderen Stoffen. Maiskolbenschrot erwies sich als geeignet für Wiederkäuer und Pferde, nicht hingegen für Schweine. Zuckerrübensamen erwiesen sich als ziemlich ungeeignet zur Verfütterung. Auf weitere Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden. L. Lapicque empfiehlt die Meeresalgen zur Verfütterung an Pferde zu verwenden (C. r., Bd. 167, p. 1082—1085 u. Chem. Zentralbl., Bd. I, p. 1050, 1919). Nach einer kurzen Anpassungszeit ist die Verdaulichkeit der getrockneten, dann unter Zusatz von etwas Kalk oder Säure reichlich ausgewaschenen und zerkleinerten Algen ausgezeichnet. Bei ruhenden Pferden soll man den gesamten Hafer durch letztere ersetzen können, bei leichterer Arbeit zum Teil. Die Algen führen zu einer starken Mineralisierung, die sich durch reichlichen Niederschlag von $CaCO_3$ und auch durch Auftreten von Jod im Harn zu erkennen gibt. Eine Gesundheitsschädigung wurde hierdurch aber nicht herbeigeführt. Verf. hat frische Algen ¼ Stunde in schwacher Kalkmilch (4—5 g CaO im l) eintauchen und ¼ Stunde mit Süßwasser waschen, dann trocknen lassen. Das so behandelte Material läßt sich wie Heu aufbewahren. — Über den Futterwert von Kohlabfällen wurden von O. de Vries Versuche angestellt (Zentralbl. f. Agriculturchemie, Bd. 48, p. 269—271, 1919). Es ergab sich, daß die Tiere (Kühe) die Blätter trotz gleichzeitiger Grasfütterung gierig aufnahmen. Eine nachteilige Beeinträchtigung des Milchertrages und der Milchzusammensetzung wurde nicht beobachtet. Aus der Feststellung der Rohnährstoffe wie der verdaulichen Nährstoffe ließ sich für Blumenkohlblätter ein Stärkewert von 60 kg, berechnet für Trockensubstanz, ermitteln, derjenige für Rotkohlblätter betrug 63 kg, für Weißkohlblätter 62 kg pro 100 kg. — Honcamp, Zimmermann und Blanck führten Ausnutzungsversuche mit Mohn- und Walnußkuchen an Hammeln aus (Landw. Vers.-St., Bd. 93, p. 77—90, 1919). Als Grundfutter diente Wiesenheu. Von den Ölkuchen wurden 240—250 g pro Tag und Kopf

Digitized by Google

gegeben. Es ergab sich, daß die einzelnen Arten je nach Herkunft bezüglich ihres Futterwertes erhebliche Unterschiede aufwiesen. Ebenso sind auch die Walnußkuchen verschieden zu beurteilen, je nachdem, ob sie mehr oder weniger Schalen enthalten. Der ungeschälte Walnußkuchen ist mit Baumwollensaatmehl aus ungeschälter Saat, oder mit Hanfkuchen zu vergleichen, während der geschälte Walnußkuchen sich als ein außerordentlich brauchbares und vollwertiges Futtermittel erwies, das den besten Ölkuchenarten gleichwertig ist. — Auch über die Verdaulichkeit von Bucheckernkuchen und Obstkernkuchenmehl wurden von Honcamp Untersuchungen angestellt (Landw. Vers.-St., Bd. 93, p. 97—106, 1919). Hiernach gehören die ersteren, nämlich Bucheckernkuchen und Bucheckernkuchenmehl, hergestellt aus ungeschälten Samen, zu den geringwertigsten Rückständen der Ölgewinnung. Als Pferdefutter kommen sie nicht in Frage, sondern höchstens in beschränktem Maße für Wiederkäuer. Das Obstkernkuchenmehl dürfte der chemischen Zusammensetzung und den Verdaulichkeitszahlen nach zu urteilen, etwa mit Baumwollensaatmehl aus ungeschälter Saat auf eine Stufe zu stellen sein. Von demselben Verf. wurden in Gemeinschaft mit E. Blanck auch die Abfälle der Obst- und Traubenweinbereitung auf ihre Verdaulichkeit und ihren Futterwert untersucht (Landw. Vers.-St., Bd. 92, p. 275—290, 1919). Die chemische Zusammensetzung, sowie die gefundenen Verdauungswerte und berechneten Stärkewerte der verschiedenen Abfälle sind aus einer beigefügten Tabelle zu ersehen. Die Einzelergebnisse der Versuche lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen: Die getrockneten Apfeltrester und auch die Birnentrester stellen ein durchaus brauchbares Futtermittel dar. Bezüglich der Bewertung machen sich auch hier je nach der Art des Rohproduktes, nach dem mehr oder weniger großen Anteil an Kernen, Stielen usw. und der Gewinnungsweise große Unterschiede bemerkbar. Die Trestermehle, unter denen wohl meistens die getrockneten Weintrester zu verstehen sind, dürften im allgemeinen als recht minderwertige Futtermittel zu betrachten sein, die nicht einmal den Stroharten ebenbürtig sind, sondern vielleicht höchstens mit Reisigfutter auf eine Stufe gestellt werden können.

Einen verhältnismäßig großen Raum nimmt der Bericht über die Vervollkommnung der verschiedenen Verfahren der Stroh- und Holzaufschließung, sowie über Fütterungsversuche, die mit diesem Material gemacht worden sind, ein. Es kann hier nur das wichtigste mitgeteilt werden. Das Chemische Institut der Universität Berlin gibt ein Verfahren zur Darstellung von Strohfutter bekannt, darin bestehend, daß die sonst benutzte Alkalilauge durch eine Lösung von Schwefelalkali ersetzt wird. Das Stroh gibt die sog. inkrustierenden Substanzen an die Lauge ab, und es hinterbleibt eine für die Fütterung von Tieren geeignete, vorzugsweise aus Cellulose bestehende Masse. Dieselbe kann direkt verfüttert, oder durch Trocknen in eine besser handliche und transportfähigere Form umgewandelt werden (D.R.P. 303963 Kl. 53, ausgeg. 30. 6. 19 u. Chem. Zentralbl., Nr. 11, 1919). — Über die Herstellung von Kraftstrohfutter ohne Erhitzen liegen weitere Versuche von Beckmann und Mitarbeitern vor. Die Versuche ergaben, daß Stroh bei gewöhnlicher Temperatur mit 3proz. Natronlauge in 24 Stunden, mit 2proz. in 36 Stunden und mit 1proz. Lauge in 48 Stunden genügend aufgeschlossen wird. Um den Grad der Aufschließung feststellen zu können, werden verschiedene Mittel in Vorschlag gebracht. Das Verfahren ist patentiert (ZS.

Digitized by Google

f. angew. Ch., Bd. 32, p. 81—82, 1919. — J. König u. Becker unterwarfen die verschiedenen Verfahren zur Bestimmung des Lignins einer vergleichenden Prüfung und stellen in den verschiedenen Holzarten die Gehalte von Hemizellulosen, d.h. denjenigen Teilen der Zellulose fest, der schon durch Kochen mit verdünnter Mineralsäure oder durch Dämpfen hiermit unter geringem Druck hydrolisiert und in Zucker übergeführt wird, sie geben auch die einzelnen Zuckerarten an, die in den Hemicellulosen enthalten sind (Pentose. Glykose, Galaktose, Mannose). Eine eingehende Besprechung widmen sie ferner der wirtschaftlichen Verwertung der unvergorenen und vergorenen Sulfitablaugen als Futtermittel (ZS. d. Landw.-Kammer für Westfalen u. Lippe; ZS. f. angew. Ch., I, Bd. 32, p. 155—160, 1919).

Von den verschiedenen Arbeiten, die sich mit der Untersuchung der Verdaulichkeit der nach den einzelnen Verfahren hergestellten aufgeschlossenen Stroharten beschäftigen, mögen u. a. die von H. Wagner und Mitarbeitern „der nach dem Beckmannschen Verfahren hergestellte Strohstoff und seine Verdaulichkeit" erwähnt werden (Fühl. Landw. Ztg., Bd. 68, p. 228—234, 1919, Vers.-St. Hohenheim), ferner die Arbeit von W. Ellenberger und P. Waentig: „Über einige Ausnutzungsversuche am Pferd mit sog. Beckmann-Stroh" (D. L. Pr., Nr. 46, p. 83—84, 1919), „die Aufschließung von Stroh mit kalter Natronlauge nach dem Verfahren von Beckmann", J. Hansen (Mitt. d. D. L. G., Nr. 34, p. 41—44, 1919. Landw. Univ. Inst. Königsberg, und „die Strohaufschließung nach dem Beckmannschen Verfahren I". — Über den Einfluß der Aufschließungszeit auf den Umfang der Nährwerterschließung berichtet G. Fingerling (Landw. Vers.-St., Bd. 94, p. 115 bis 152, 1919, Landw. Vers.-St. Möckern). W. Ellenberger und P. Waentig stellten Versuche an über die Aufschließung von Stroh mit Kalk ohne Anwendung von Wärme (D. L. Pr., Bd. 46, p. 1, 1919), ebenso auch über die Verdaulichkeit des Kalkstrohes (Chem. Zentralbl., Bd. I, p. 758, 1919). Die einzelnen Arbeiten sind so umfangreich, daß hier auf jede einzelne nicht näher eingegangen werden kann.

N. Zuntz und Mitarbeiter führten Untersuchungen aus „Über den Einfluß mechanischer und chemischer Einwirkungen auf den Nährwert von Futterstoffen. I. Teil: Aufschließung von Stroh durch Vermahlen und durch bakterielle Gärung" (Biochem. ZS., Bd. 79, p. 389—441, Berlin, nach Chem. Zentralbl., Bd. I, p. 110—111, 1919). Es wird zunächst über Versuche mit Strohmehl als Schweinefutter und über die Aufschließung der Nährstoffe durch die Lebenstätigkeit der im Darm der Tiere hausenden Bakterien berichtet und darauf hingewiesen, daß die direkte Caloriemetrie von Futter, Kot und Harn zuverlässigere, meist niedrigere Zahlen für den Nährwert der Futterstoffe gibt, als die übliche Futtermittelanalyse. Aus den Versuchen ist zu ersehen, daß sich durch geeignete Gärung mit Darmbakterien der Nährwert von an Rohfaser reichen Futtermitteln für Schweine erheblich steigern läßt. Zur Gärung diente Pferde- oder Kuhkot in Gegenwart von $CaCO_3$. — Die von W. Ellenberger und P. Waentig über den Wert des aufgeschlossenen Holzmehles als Futtermittel angestellten Fütterungsversuche ergaben, daß die verwendeten Holzmehle (Nadelholzmehle) infolge ihres geringen Aufschlusses nur einen mäßigen Nährwert besaßen. Die Ausnutzung kommt ungefähr derjenigen des Strohes gleich. Immerhin kann durch Verwendung von aufgeschlossenem Holzmehl und Stroh ein gewisser, wenn auch nicht bedeutender Teil des Heus bei der Fütterung der Pferde ersetzt werden

Digitized by Google

(Berliner tierärztl. Wochenschr., Bd. 33, p. 85—91 nach Chem. Zentralbl., Bd. 1, p. 754, 1919). Nach Ansicht der Verff. muß der Aufschluß von Stroh- und Holzmehl so geleitet werden, daß der Nährwert gesteigert wird, daß aber der Charakter des mechanisch auf die Verdauungsorgane wirkenden Rauhfutters voll beibehalten wird; anderseits soll ein voller Aufschluß von Holz und Stroh mit chemischer Freilegung verdaulicher Cellulose und ev. Verzuckerung derselben angestrebt werden. — G. Fingerling führte mit 6 verschiedenen Holzcellulosen Verdauungsversuche an Hammeln aus (Landw. Vers.-St., Bd. 92, p. 147—170, 1919, Landw. Vers.-St. Möckern). Als Grundfutter dienten teils Wiesenheu und Leinmehl unter Zusatz von Kochsalz, sowie Wiesenheu und Leinmehl mit Melasse und Kochsalz. Die Holzcellulose wurde teils in Form von getrockneter und in kleine Stücke zerrissener Pappe, teils in gemahlener Form gegeben. Die Gehalte an Nährstoffen in der Trockensubstanz, sowie die gefundenen Verdauungswerte von den untersuchten Futtermitteln sind in einer Tabelle zusammengestellt. Die Ergebnisse der Versuche lassen sich in folgendem zusammenfassen: 1. Die von den Verholzungssubstanzen befreite Zellulose ist ebenso verdaulich, wie die von den inkrustierenden Substanzen befreite Strohzellulose. 2. Zwischen der Verdaulichkeit der, nach dem Natronverfahren und dem Mitscherlichschen Sulfidverfahren hergestellten Holzcellulose besteht kein wesentlicher Unterschied. Im großen und ganzen geht aus den mit aufgeschlossenem Stroh und Holz angestellten Fütterungsversuchen hervor, daß der Aufschließprozeß für die Praxis eine große Bedeutung gewonnen hat, und daß die auf diese Weise gewonnenen Produkte als eine wertvolle Ergänzung unseres Futtermittelmaterials zu bezeichnen sind. Sowohl Stroh wie Holzmehl kann durch Aufschließen für die Verfütterung geeignet gemacht werden, so daß der Nährwert der genannten Stoffe erhöht wird. Durch die Aufschließung soll in erster Linie die Freilegung verdaulicher Cellulose angestrebt werden.

Über die Ausnutzung der Nährstoffe in den mehrere Futtermitteln wurden im Berichtsjahre auch verschiedene Arbeiten ausgeführt. Bezüglich der Nutzbarmachung der mit Hilfe von Schwefelkohlenstoff entfetteten Ölkuchen spricht sich G. Félizat auf Grund seiner Versuche dahin aus, daß die mit besagtem Extraktionsmittel behandelten Ölkuchen ein besseres Futtermittel darstellen, als die durch Auspressen von dem Fett befreiten Stoffe. Als Grund wird angeführt, daß das Öl, welches nach dem Auspressen in den Ölkuchen verbleibt, mit Ausnahme der Rückstände der Cruciferensamen bis zu 60 % in freie Säure umgesetzt wird, infolge der Wärmewirkung bei der zweiten Pressung und der Wirkung der Enzyme. Außerdem werden noch andere Gründe angegeben, die zugunsten des Schwefelkohlenstoff-Verfahrens sprechen (Chimie et Industrie, Bd. 2, p. 407—408; Chem. Zentralbl., Nr. 14, 1919). — Ahr und Mayr führten Schweinefütterungsversuche mit einem sog. Knochenkraftfutter aus, das ca. zur Hälfte aus dem Scheidemandelschen Eiweißersatz (80 % Knochenleim, 10 % aufgeschlossenes Hornmehl, ferner 10 % Knochenmehl), 45 % Leimledermehl und 10 % gemahlenen, entfetteten Knochen bestand. Es ergab sich, daß die verdaulichen stickstoffhaltigen Stoffe des Knochenkraftfutters das verdauliche Eiweiß nicht ganz ersetzen konnten. (Als Vergleichsfutter diente eine Mischung von Fleisch- und Fischmehl.) Die Gesamtfutterausnutzung nahm um so mehr ab, je mehr Futtereiweiß durch Leimsubstanz und leimgebende Stoffe ersetzt wurde (D. L. Pr., Bd. 45, p. 394, 1919). — Über die Verdaulichkeit der Mineralhefe stellte

Digitized by Google

W. Völtz in Gemeinschaft mit C. Fredholm Versuche an Wiederkäuern (Schafen) an (Wochenschr. f. Brauerei, Bd. 36, p. 43—45, 1919; Ernährungsphysiol. Abt. d. Inst. f. Gärungsgewerbe, Berlin). Verff. bestimmten die Verdaulichkeit an einem älteren Hammel von 39 kg Gewicht. Als Grundfutter dienten 500 g Wiesenheu; hierzu wurden 200 g Mineralhefe pro Tag gegeben. Die Gehalte an Rohnährstoffen in den betreffenden Futtermitteln, sowie die gefundenen Verdauungswerte sind in einer Tabelle zusammengestellt. Das Versuchstier verdaute die Kohlehydrate der Mineralhefe um 25 % niedriger als diejenigen der Brauereihefe. Hinsichtlich der prozentischen Verdauung des Eiweißes sind dagegen bei den verschiedenen Hefearten kaum Unterschiede wahrnehmbar. Bei einem Gehalt von 90 % Trockensubstanz enthält die Mineralhefe nach Versuchen an Schafen 7 % weniger an verdaulichem Rohprotein und 31 % weniger an Stärkewerten, als die Brauereihefe. — A. Morgen und Mitarbeiter führten Ausnutzungsversuche mit 14 verschiedenen Futtermitteln an Hammeln aus und knüpfen Erörterungen daran an über die Ursache der sog. Verdauungsdepression (Landw. Vers.-St., Bd. 92, p. 57—126, 1919, Landw. Vers.-St. Hohenheim). Für die proteinreichen Futtermittel diente als Grundfutter Wiesenheu, vielfach auch nach Colsmann aufgeschlossener Strohstoff. Die Verdaulichkeit der stickstoffhaltigen Stoffe wurde aus dem in Pepsinsalzsäure unlöslichen Stickstoff des Kotes berechnet. Die Zahlen für die chemische Zusammensetzung und die Verdauungswerte wurden in einer Tabelle zusammengestellt. Auf die Einzelheiten der Ergebnisse kann hier nicht eingegangen werden. Bezüglich der als Verdauungsdepression bezeichneten Erscheinung sind Verff. der Meinung, daß diese, jedenfalls zum Teil, durch eine infolge der physikalischen und chemischen Beschaffenheit der Futtermittel bewirkte Vermehrung der Stoffwechselprodukte hervorgerufen wird, durch welche eine Verminderung der Verdaulichkeit vorgetäuscht wird. — Versuche über die Verdauung der Rohfaser in einem aufgeschlossenen Stroh von P. Waentig (ZS. f. phys. Ch., Bd. 107, p. 225—230, 1919 u. Chem. Zentralbl., Bd. I, p. 94, 1920) ergaben am Hund im Gegensatz zu Pflanzenfressern ein negatives Resultat. Die Ausnutzung der Rohfaser in getrocknetem Strohstoff gelangte in der Weise zur Ausführung, daß dem Versuchstier eine gewisse Menge Strohstoff mit bekanntem Rohfasergehalt, zusammen mit einem sehr rohstoffarmen Beifutter verabreicht wurde, und daß man in dem, mit diesem Futter abgeschiedenen Kot den eingetretenen Verlust an Rohfaser ermittelte. Eine Ausnutzung war nur in geringem Maße festzustellen. Bei Verfütterung von Rohfaser in Form von Naturstroh ergab sich eine um 1 % höhere Verwertung. Wahrscheinlich sind im Rohstroh noch leichter lösliche Bestandteile enthalten, die bei der chemischen Behandlung des aufgeschlossenen Strohes entfernt werden.

An Fütterungsversuchen, die sich mit der Feststellung des Wertes der nichteiweißartigen Verbindungen im Vergleich zur Eiweißwirkung befassen, liegen ebenfalls verschiedene vor. A. Morgen und Mitarbeiter stellten einen derartigen Versuch mit Leimkraftfutter an Milchkühen an, der den Wert des genannten Präparates mit und ohne Zusatz von Horn dartun sollte (Landw. Vers.-St., Bd. 94, p. 219—246, 1919, Landw. Vers.-St. Hohenheim). Als Vergleichsfutter diente Fleischmehl. Die sehr eingehend ausgeführten Untersuchungen haben ergeben, daß das Leimkraftfutter zwar nicht die Wirkung im Gefolge hatte wie Fleischmehl, daß es aber eine gehaltreichere, insbesondere

Digitized by Google

fettere Milch zu erzeugen scheint. Das Gesamtresultat ist als ein günstiges zu bezeichnen. Der Leim hat sich als ein ausgezeichneter Eiweißsparer erwiesen und kann demnach als teilweiser Ersatz für das mangelnde Eiweiß für alle Zwecke der Tierhaltung verwendet werden. Auch Hansen prüfte diese Frage und kommt auf Grund seiner Versuche zu dem Schluß, daß bei Mangel an vollwertigen, eiweißhaltigen Futtermitteln die leimhaltigen Stoffe besonders auch bei der Schweinemast größte Beachtung verdienen. Man kann mit Hilfe derselben das Eiweiß bis zu einem gewissen Grade ersetzen und gleichzeitig eiweißarme Stoffe einer höheren Ausnutzung zuführen (Biederm. Zentralbl. f. Agriculturch., Bd. 48, p. 233—240, 1919; Chem. Zentralbl., Nr. 26, 1919). — Von besonderer Wichtigkeit für die Fütterung unserer Nutztiere, besonders bei dem allgemein herrschenden Eiweißmangel, ist die von Völtz behandelte Frage über „die Bedeutung der Amidsubstanzen für die Ernährung der Wiederkäuer". Als vorläufige Mitteilung veröffentlichte Verf. eine Arbeit über den Ersatz des Nahrungseiweißes durch Harnstoff beim wachsenden Wiederkäuer (Mitt. d. D. L. G., Bd. 34, p. 372—375, 1919, Ernährungsphysiologische Abt. d. Inst. f. Gärungsgewerbe d. Landw. Hochsch. Berlin). Aus den interessanten Untersuchungen geht hervor, daß auch der Harnstoff geeignet ist, die Rolle des verdaulichen Eiweißes im Stoffwechsel des erwachsenen Wiederkäuers zu übernehmen. Auch die für die Fleischbildung wachsender Tiere benötigten größeren Stickstoffmengen können aus dem Harnstoff gedeckt werden. Bei einmägigen Tieren, die nicht imstande sind, den Harnstoff zu Aminosäuren und Eiweiß aufzubauen, ist diese Möglichkeit hingegen nicht vorhanden. Was für Harnstoff in dieser Beziehung festgestellt worden ist, gilt natürlich auch für die in vielen Futtermitteln enthaltenen stickstoffhaltigen Verbindungen nicht eiweißartiger Natur, sofern sie als Bausteine für das Bakterieneiweiß dienen können.

Von Arbeiten, welche die Erforschung der Konservierungsmöglichkeiten der verschiedenen Futterstoffe zum Gegenstande haben, mögen folgende Erwähnung finden: Über die Süßgrünfutterfrage liegen Berichte von den schweizerischen landwirtschaftlichen Versuchsanstalten und von Henkel vor. Danach wurde das Süßpreßfutter von den verschiedenen Versuchstieren gern genommen, ohne daß irgendwelche Störungen wahrgenommen worden sind. Auch die Beschaffenheit der Milch wurde bei den Versuchstieren nicht nachteilig verändert (Molkerei-Ztg., Bd. 29, p. 189—190; Chem. Zentralbl., Nr. 26, 1919). — W. Völtz stellte Versuche an über „die Konservierung von Wiesengras durch Einsäuerung" (Wochenschr. f. Brauerei, Bd. 36, p. 352 bis 353, 1919). Verf. konservierte Wiesengras teils durch Reinkultursäuerung, teils durch Wildsäuerung, teils nach der Schweizer Einsäuerungsmethode. Mit den nach den verschiedenen Verfahren erhaltenen Produkten wurden Stoffwechselversuche an Schafen ausgeführt, deren Ergebnisse in einer Tabelle zusammengestellt sind. Danach fanden bei Anwendung aller 3 Methoden erhebliche Verluste an verdaulichem Rohprotein statt, die auch in dem niedrigeren Stärkewert zum Ausdruck kamen. Die bei dem Prozeß entstehenden Amidsubstanzen bedeuten für Wiederkäuer keinen Verlust, da sie von letzteren ausgenutzt werden. Für die Praxis kommt die Einsäuerung als Futterkonservierungsmethode nach Verf. hauptsächlich im Herbst in Betracht, wenn eine normale Heuwerbung nicht mehr möglich ist. — Harald Nehbel bespricht die beim Lagern der Kartoffeln entstehenden Verluste und kommt zu dem Resultat, daß durch die Trocknung die Verluste nur

Digitized by Google

zum Teil vermieden werden können. Saatkartoffeln, Speisekartoffeln und Brennereikartoffeln müssen eingemietet werden; im ganzen ist nach Verf. mindestens $^2/_3$ einer Ernte auf mehr oder weniger lange Zeit einzumieten und nur der Rest kommt für die Trocknung in Betracht (Fühl. Landw. Ztg., Bd. 68, p. 101—105, 1919). — Über Versuche zur Entbitterung von Lupinen berichtet H. Claaßen (Zentralbl. f. d. Zuckerind., Bd. 27, p. 540 u. Chem. Zentralbl., Bd. IV, p. 581, 1919). Durch Diffusion der Lupinen in den Zuckerfabriken nach dem Vorschlag von Backhaus betrug die Diffusionsdauer im günstigsten Fall 6 Stunden bei Anwendung ganzer Samen. Die Entbitterung der entschälten und vorbehandelten Samen in der Batterie war in 3 Stunden beendet, während geschrotene Lupinen unter gleichen Bedingungen innerhalb $3^1/_2$ Stunden ihren Bitterstoff abgegeben haben. Die Zusammensetzung der Lupinen vor und nach der Entbitterung ist in einer Tabelle veranschaulicht. Auch Versuche mit der Entbitterung in der Kälte waren von Erfolg begleitet. Die Frage der Rentabilität des Verfahrens ist nach Verf. noch nicht gelöst, da die Verluste beim Entbitterungsprozeß groß sind, sie betragen 20—25 %. — Ein Verfahren zur Konservierung von Grünfutter wurde von der Schweizerischen A.-G. Herba ausgearbeitet und zum Patent angemeldet (D.R.P. 305562, Kl. 53g, ausgeg. 11. 7. 1919; Chem. Zentralbl., Bd. IV, p. 624, 1919). Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die unterste, bzw. die den Betrieb des Behälters nach erfolgter längerer Unterbrechung wieder einleitende Schicht der Erhitzung bis auf eine Temperatur überlassen wird, welche die Erhitzungstemperatur der darauf folgenden Schichten um etwa 10° übertrifft, behufs Schaffung eines Wärmevorrates für die Anheizung von Boden und Behälterwänden. Bezüglich weiterer Einzelheiten muß auf die Originalangaben verwiesen werden.

Von Arbeiten, welche allgemeine Gesichtspunkte der Futtermittel-Untersuchung und der Feststellung des Futterwertes berühren, wäre zunächst eine Arbeit von G. de Clercq (Mededeelingen uit het Bacter-Hygin Lab. der Leidsche Univ., nach Chem. Zentralbl., Bd. II, p. 684, 1919) zu erwähnen. In einer Abhandlung „Das Viehfutter nach K. P. van Calcar" führt er aus, daß die Ergebnisse seiner Versuche bestätigt würden, wonach der Feinheitsgrad der Cellulose die Verdauungsgeschwindigkeit erhöht. Ferner wurde festgestellt, daß die Anwesenheit von $CaCO_3$ im Futter die Massengärung im Darm und damit die Aufschließbarkeit der Rohfaser begünstigt. — A. Morgen und Mitarbeiter stellten Versuche über die in letzter Zeit viel umstrittene Frage der Wirkung von verschiedenen Kalkpräparaten bei der Fütterung an. (Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung von Chlorcalcium und Calciumkarbonat bei Milchtieren, Landw. Vers.-St., Bd. 94, p. 41—83, 1919, Landw. Vers.-St. Hohenheim). Verff. kommen zu dem Ergebnis, daß das Chlorcalcium, da es keinerlei Vorzüge vor dem Carbonat besitzt, und sich höchstens als gleichwertig mit demselben erwiesen hat, neben anderen Gründen auch deshalb nicht als Ersatz empfohlen werden kann. — J. Hansen befaßt sich mit der Untersuchung des Solanins und seinem Vo kommen in Kartoffeln und Kartoffelschalen unter besonderer Berücksichtigung der Giftigkeitsfrage (ZS. f. exp. Path. u. Ther., Bd. 20, p. 385—437, 1920; Chem. Zentralbl., Bd. I, p. 293—294, 1920). Aus den Ausführungen, in denen zunächst die verschiedenen Methoden über den Nachweis des Solanins und die Eigenschaften desselben besprochen werden, geht hervor, daß die Frage der giftigen resp. toxischen Wirkung des Solanins noch nicht vollkommen geklärt ist. — Über die chemische Zusammensetzung der Grün-

Digitized by Google

futterpflanzen in verschiedenen Entwicklungsstufen wurden nach Zentralbl. f. Agriculturch., Bd. 48, p. 108—109, 1919 Untersuchungen ausgeführt, deren Ergebnisse kurz in folgenden Sätzen zusammengefaßt werden können: die Trockensubstanz der Pflanzen nimmt mit zunehmendem Alter beständig und in großem Umfang ab. Der prozentische Stickstoffgehalt der grünen Pflanzen erfährt nur geringe Schwankungen. In der Trockensubstanz werden die Eiweiß- und Aschengehalte stä dig geringer, besonders bei den Grasarten; der Zellstoffgehalt nimmt dauernd zu, besonders bei den Hülsenfrüchten Der Amidstickstoffgehalt, in Prozenten des Gesamtstickstoffs ausgedrückt, bleibt bei den Hülsenfrüchten auf ziemlich der gleichen Höhe, bei den Grasarten nimmt er von der 2. bis 4. Entwicklungsstufe gleichmäßig, und zwar in erheblichem Maße, ab. — Richardson berichtet ebenfalls über Fütterungsversuche mit Chlorcalcium und kommt zu dem Resultat, daß irgendein nennenswerter Einfluß der Chlorcalciumfütterung auf Milchleistung usw. an den Kühen nicht festgestellt werden konnte. Ein Bedürfnis, die Chlorcalciumfütterung zu empfehlen, liegt deshalb nicht vor (D. L. Pr., Bd. 45, p. 319—320; Chem. Zentralbl., Nr. 19, 1919).

Folgende Arbeiten beziehen sich auf den Ausbau und die Verbesserung von Analysenmethoden: „Weitere Untersuchungen und Beobachtungen über den Wert der Kupferoxydammoniakmethode für die Beurteilung der Futtermittel" (F. Mach, Landw. Vers-St., Bd. 95, p. 89—100,) Verf. glaubt auf Grund seiner Untersuchungen den Nachweis erbracht zu haben, daß die Löslichkeit der Rohfaser in Cu-Ammoniak im allgemeinen durchaus brauchbare Anhaltspunkte für die Verdaulichkeit der Rohfaser liefert und zur Untersuchung der Futtermittel herangezogen zu werden verdient. Er teilt ferner eine vereinfachte Methode für die Herstellung des Cu-Ammoniaks mit und hebt hervor, daß man die Bestimmung der unlöslichen Rohfaser und der löslichen Rohfaser zugleich ausführen kann. — Haselhoff referiert „über die Bestimmung des Wassergehaltes der Futtermittel nach den vom Verband landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reich festgesetzten Methoden" (Landw. Vers.-St., Bd. 95, p. 19—24, 1919) und ferner über die Bestimmung der Rohfaser in Futtermitteln (Landw. Vers.-St., Bd. 95, p. 24—30, 1919). — F. W. Semmler und H. Prings führten in einer Anzahl rohfaserreicher Produkte und aufgeschlossenen Futterstoffen die sog. Weender Futtermittelanalyse aus und bestimmten außerdem die Gehalte an Pentosanen, Cellulose, Lignin, Rohfaser usw. Aus den Ergebnissen der Versuche suchen sie einen Schluß auf die Verdaulichkeit und den Stärkewert der Futtermittel im allgemeinen zu ziehen und glauben annehmen zu können, daß sich aus der Gesamtanalyse gewisse Analogieschlüsse auf die Verdaulichkeit und den Stärkewert eines Futtermittels, insbesondere eines durch Aufschluß mittels Alkalien gewonnenen Futterstoffs ziehen lassen, die zum mindesten die Vorfrage zu lösen gestatten, ob ein Fütterungsversuch zur weiteren Klärung der Frage angezeigt scheint oder nicht (Landw. Vers.-St., Bd. 94, p. 85—96, 1919, Labor. des Kriegsausschusses für Ersatzfutter). H. Neubauer stellte Untersuchungen an über „die Einschätzung des Spelzengehaltes und Futterwertes der Müllereiabfälle in Getreidefrüchten, die mit dem Spelzen zur Verarbeitung kommen" (Landw. Vers.-St., Bd. 94, p. 9—40, 1919, Vers.-St. Bonn) und bemängelt auf Grund der gewonnenen Anhaltspunkte die jetzige Art der Wertschätzung der Gersten- und Haferkleien nach dem Rohfasergehalte. Die Bestimmung des Stärkegehaltes ist nach seiner Ansicht für diese Zwecke der Bestimmung des Rohfasergehaltes vorzuziehen.

Digitized by Google

Bücherbesprechungen.

Angersbach, Adam. — „*Das Relativitätsprinzip, leicht faßlich entwickelt.*" Mathematisch-physikalische Bibliothek, Nr. 39. Verlag B. G. Teubner, Leipzig und Berlin, 1920. Preis geh. 1,80 M. und Teuerungszuschlag.

Wenn heute, lange nach dem Erscheinen der gewissermaßen kanonischen, populären Darstellung Einsteins, mehr oder weniger gemeinverständliche Aufsätze und Bücher über die Relativitätstheorie in großer Anzahl geschrieben werden, so kann man diesen Arbeiten nur dann ein wirkliches Daseinsrecht zuerkennen, wenn sie entweder von einem erheblich anderen Gesichtspunkte als die Einsteinsche Darstellung ausgehen, oder aber durch besondere Ausführlichkeit gleichsam einen Kommentar zu dem gedrängten Gedankengange Einsteins bilden. Zu den Darstellungen der letzteren Art gehört das vorliegende kleine Buch. Nach einem kurzen historischen Überblick über die Äther- und Elektronentheorie, der mehr repetitorischen Charakter trägt, werden die beiden Hauptversuche von Fizeau und Michelson behandelt, und zwar — darin besteht der große Vorzug des Buches — unter strenger Mathematisierung mit elementaren Mitteln. Eine strenge und sehr ausführliche Ableitung der Lorentztransformation, die noch mit Rechenbeispielen erläutert wird, bildet den Hauptinhalt des Buches. Schon die Relativierung der Masse wird nur noch im Schlußkapitel beiläufig erwähnt und die allgemeine Relativitätstheorie überhaupt nicht behandelt. In dieser Beschränkung auf das mit elementaren Mitteln streng ableitbare — in einem Anhang sind die Elemente der Bewegungslehre repetitorisch zusammengestellt — besteht der Vorzug des Büchleins. Günther.

Schlesinger, Ludwig. — „*Raum, Zeit und Relativitätstheorie. Gemeinverständliche Vorträge.*" Abhandlungen und Vorträge aus dem Gebiete der Mathematik, Naturwissenschaft und Technik, Heft 5. Verlag B. G. Teubner, Leipzig und Berlin, 1920. Preis geh. 2,80 M.

Diese Darstellung der Relativitätstheorie stellt das mathematisch Interessante in den Vordergrund und unterscheidet sich dadurch in bemerkenswerter Weise von der großen Mehrzahl der populären Bearbeitungen dieses Gegenstandes. Dennoch wird von dem Leser nicht mehr als die Kenntnis der elementaren Mathematik vorausgesetzt. Nach der Ableitung der Lorentztransformation aus dem Michelsonversuch und einer kurzen Besprechung der Theorie des Fizeauversuches wird die Minkowskische Darstellungsweise erläutert, und nun folgt, zunächst ohne Hinblick auf ihre physikalische Anwendbarkeit, eine kurze populäre Darstellung der Gaußschen Flächentheorie und der Riemannschen Geometrie. Erst nach dieser Vorbereitung von der mathematischen Seite her wird das Äquivalenzprinzip der allgemeinen Relativitätstheorie eingeführt und allgemeine Raum-Zeitmannigfaltigkeit und ihre Bestimmung durch die Gravitationspotentiale besprochen. Durch die klare Heraushebung der mathematischen Zusammenhänge, wobei jedoch keine Formel gebraucht wird, werden diese schwierigen Gedanken auch dem völlig unvorbereiteten Leser verhältnismäßig leicht verständlich gemacht. Mit einer kurzen Mitteilung der experimentellen Bestätigungen der allgemeinen Relativitätstheorie schließt das kurze Heft (38 Seiten). Günther.

Digitized by Google

Fürth, Reinhold. — „*Schwankungserscheinungen in der Physik.*" Sammlung Vieweg, Nr. 48. Verlag F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1920. Preis 4,50 M. und Teuerungszuschlag.

Das Buch enthält eine Zusammenstellung aller derjenigen, scheinbar weit auseinanderliegenden Probleme der theoretischen Physik, zu deren Lösung sich die statistische Methode als brauchbar erwiesen hat und ist darum gerade für den Experimentalphysiker und Physikochemiker, der die einzelnen Problemstellungen wohl kennt, sich aber oft des einheitlichen Charakters ihrer theoretischen Behandlungsweise nicht bewußt sein wird, von hohem Wert. Das erste, weitaus längste Kapitel enthält eine Darstellung der Schwankungstheorie vom Standpunkt der Wahrscheinlichkeitsrechnung, reich mit Beispielen veranschaulicht, aber zunächst ohne Hinweis auf bestimmte Fälle ihrer physikalischen Anwendbarkeit. In den folgenden Kapiteln wird fast das ganze Gebiet der Physik durchschritten, wobei die experimentellen Grundlagen eines Problems immer nur schematisch mitgeteilt werden. So werden nacheinander behandelt: die Kolloidstatistik, die thermodynamische Statistik und die Schwankungen des elektrischen und magnetischen Zustandes sowie die Schwankungen im Molekülinnern. Ausführliche Behandlung finden die radioaktiven Schwankungen, die einen tiefen Einblick in das Wesen der Radioaktivität gestatten, und zum Schluß wird kurz auf die vermutlich bei den Strahlungserscheinungen auftretenden Schwankungen hingewiesen. Ausführliche Literaturnachweise, die sich hinter jedem Kapitel befinden, erleichtern das weitere Einarbeiten in das behandelte Gebiet.

Günther.

Hesse, A. u. **Großmann**, H. — „*Englands Handelskrieg und die chemische Industrie. III. Band. Dokumente über die Kali-Stickstoff- und Superphosphat-Industrie.*" Herausgegeben von H. Großmann, A. Hesse und W. A. Roth. Sonderausgabe aus der Sammlung chemische und chemisch-technische Vorträge, W. Herz, Bd. 25, 204 S., Stuttgart 1919. F. Encke. 12,50 M.

Obwohl der größte Teil der vorliegenden Dokumente aus der englischen, französischen und der amerikanischen Literatur bereits in der „Chemischen Industrie" erschienen sind, wird die vorliegende Zusammenstellung vielen Lesern dieser Zeitschrift nicht unerwünscht erscheinen, um so mehr, als hier den einzelnen Übersetzungen noch eine Einführung vorausgeschickt wird, in welcher besonders die Kalifrage und auch die Stickstofffrage im Zusammenhang dargestellt wird. Besonders eingehend ist die Kalifrage von W. A. Roth behandelt worden, der bereits während des Krieges eine Reihe von Aufsätzen über die industrielle Gewinnung von Kalisalzen außerhalb Deutschlands verfaßt hat. Wenn auch manche Erwartungen des Auslandes in bezug auf die Gewinnung von Kalisalzen außerhalb Deutschlands nicht in Erfüllung gegangen sein dürften, so erscheint es doch von Interesse, diese Bestrebungen im Zusammenhang kennen zu lernen. Der größte Teil der Dokumente selbst behandelt Veröffentlichungen über die Kali- und Stickstoffindustrie, während Aufsätze über die Superphosphatindustrie nur einen kleinen Teil in der Schrift ausmachen. Bemerkenswert dürften unter den Dokumenten der Vortrag von C. Matignon und die amerikanischen Berichte über die Bindung des Stickstoffes, die englischen Aufsätze über event. Begründung einer Kaliindustrie in England anzusehen sein, während ein großer Teil der französischen Aufsätze weniger durch einheitliche Darstellung als durch politische Betrachtungen gekennzeichnet erscheint. Unabhängig von der weiteren Ent-

Digitized by Google

wicklung der verschiedenen Düngemittelindustrien werden aber jedenfalls die vorliegenden Dokumente als wichtige historische Zeugnisse für die technisch-wirtschaftlichen Bestrebungen des Auslandes in der Kriegszeit ihren dauernden Wert behalten. Brenig.

„*Enzyklopädie der technischen Chemie.*" Herausgegeben von **F. Ullmann**. Bd. 8, Mangan-Papiergarn, 733 Seiten mit 252 Abbildungen im Texte, 1920. Berlin u. Wien. Urban u. Schwarzenberg.

Wiederum ist ein neuer Band des überaus wertvollen enzyklopädischen Werkes von Ullmann erschienen, der die Vorzüge der früher erschienenen Bände ebenfalls in hervorragendem Maße aufweist. Auf eine eingehende kritische Behandlung der einzelnen längeren oder kürzeren Abschnitte kann natürlich an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Deshalb genügt es, die Aufmerksamkeit auf die besonders eingehend gehaltenen Aufsätze dieses 8. Bandes zu lenken, der allen Beziehern des Werkes sehr willkommen sein dürfte. Aus der Fülle des Gebotenen sei daher nur folgendes hervorgehoben. Mangan und Manganverbindungen von Hempel, Metallfärbung, Metallputzmittel und Metallüberzüge von Stockmeier, Milch von Grimmer, Molybdän und seine Verbindungen von Kölliker, Mörtel von Kühl, Müllverwertung von Tillmetz, Naphthalin und Abkömmlinge von G. Cohn, Natriumverbindungen von Reimer, Nickel von Günther, chemische Öfen von J. Wolff, elektrische Öfen von Helfenstein, Ozon von Erlwein und Papier von A. Lutz. Meist sind es auch hier die führenden Fachleute, die der Herausgeber für sein Handbuch gewonnen hat, was demselben natürlich einen ganz besonderen Wert verleiht. H. Großmann.

Digitized by Google

SEP 2 4 1920

Bd. XVI Nr. 1/2 15. Mai 1920

Chemistry Reading Room

Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie

Neue Folge des

Physikalisch-chemischen Centralblattes

unter Mitwirkung

zahlreicher Fachgenossen

herausgegeben

von

Professor Dr. Hermann Grossmann

Privatdozenten an der Universität Berlin

Chemistry Reading Room

LEIPZIG

VERLAG VON GEBRÜDER BORNTRAEGER

Digitized by Google

Inhalt

	Seite
Fortschritte der anorganischen Experimentalchemie in den Jahren 1914 bis 1918 von **Eduard Michel**	1—29
Fortschritte der organischen Chemie (vom 1. Oktober 1918 bis 1. April 1920) von **Erich Benary**	31—59
Die Fortschritte der Kolloidchemie im Jahre 1918 von **E. Kindscher**	61—72

Manuskripte, Korrekturen, Bücher und Schriften sind zu senden an

Professor Dr. H. Grossmann, Berlin W 50,
Prager Strasse 33.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Reklamationen nicht eingegangener Hefte, Zahlungen, Adressenänderungen usw. wolle man an die

Verlagsbuchhandlung Gebrüder Borntraeger in Berlin W 35
Schöneberger Ufer 12a

richten.

Digitized by Google

Vereinigte Lausitzer Glaswerke A.-G.
Zweigniederlassung
Warmbrunn, Quilitz & Co., BERLIN SO 26, Lausitzer Straße 10.
Laboratoriums-Apparate
für alle Gebiete der Wissenschaft und Praxis.
Eigene Glashütten und Werkstätten. Konstruktionsbureau für Neuheiten.

Verlag von Gebrüder Borntraeger in Berlin
W 35. Schöneberger Ufer 12a

Die Biochemie in Einzeldarstellungen

herausgegeben von **Aristides Kanitz.**

Früher erschienen:

Nr. I. **Temperatur und Lebensvorgänge**
von **Aristides Kanitz.** Mit 11 Textfiguren.
Preis geh. 18 Mk. 75 Pfg.

Nr. II. **Über künstliche Ernährung und Vitamine**
von **Prof. Dr. F. Röhmann** in Breslau. Mit 19 Textfiguren und 2 Tafeln. Preis geh. 14 Mk. 50 Pfg.

Nr. III. **Über partielle Eiweißhydrolyse**
von **Prof. Dr. M. Siegfried** in Leipzig.
Preis geh. 6 Mk. 60 Pfg.

Nr. IV. **Einwirkung von Mikroorganismen auf die Eiweißkörper**
von **Dr. Paul Hirsch,** Privatdozenten an der Universität Jena. Preis geh. 40 Mk.

Zu diesen Preisen tritt ein Teuerungsaufschlag von 20%.

Ausführliche Verlagsverzeichnisse kostenfrei

Digitized by Google

FILTRIR PAPIER

CARL SCHLEICHER & SCHÜLL RFP Eingetr. Schutzmarke

In unerreichter Vollkommenheit und Vielseitigkeit liefern wir auf Grund 30jähriger Erfahrung unsere

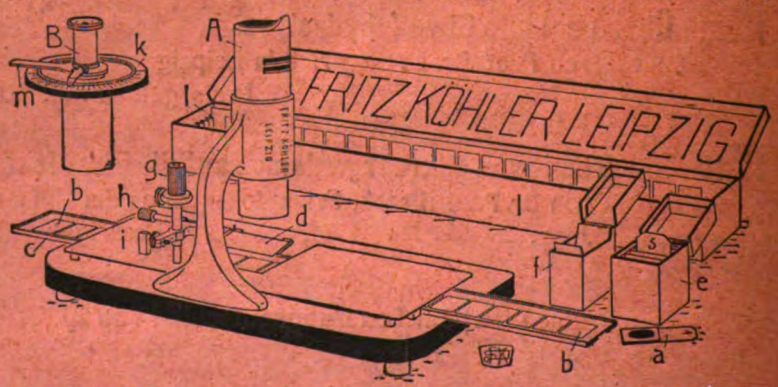
Filtrirpapier-Sonderheiten

für die Zwecke der Technik und analytischen Chemie. Beim Einkauf achte man auf unsere in allen Kulturstaaten eingetragenen Etiketten und Schutzmarken.

Carl Schleicher & Schüll, Düren (Rheinland)

Apparative Einrichtung Laboratorien für Physiko-Elektro-Photo-Biochemie

Apparate zur Bestimmung der E M K der Leitfähigkeit und des Molekulargewichtes. Kapillar-Quadrant-Elektro-Meter. Meßbrücken Präzisionswiderstände. Galvano-Kalori-Kolori-Viskosi-Refr kto-Spektro-Meter. Lichtquellen. Licht-Thermostate. Polarisations-, Electro-Analyt-Apparate, Thermostate von —150 — 350° C. Kleinmotoren und Übertragungen



Farben-Analyse-Synthese-Apparate-Chrometer

LEIPZIG
Windscheid 33

Digitized by Google

Chemistry Reading Room
OCT 2 1920

Bd. XVI Nr. 3 1. Juli 1920

Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie

Neue Folge des

Physikalisch-chemischen Centralblattes

unter Mitwirkung

zahlreicher Fachgenossen

herausgegeben

von

Professor Dr. Hermann Grossmann
Privatdozenten an der Universität Berlin

LEIPZIG
VERLAG VON GEBRÜDER BORNTRAEGER

Digitized by Google

Inhalt

	Seite
Fortschritte der anorganischen Experimentalchemie in den Jahren 1914 bis 1918 (II) von **Eduard Michel**	73—110
Die Fortschritte der Mechanik und Akustik in den Jahren 1916 und 1917 von **Karl Lichtenecker**	111—123
Bücherbesprechungen	123—128

Manuskripte, Korrekturen, Bücher und Schriften sind zu senden an

Professor Dr. H. Grossmann, Berlin W 50,
Prager Strasse 33.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Reklamationen nicht eingegangener Hefte, Zahlungen, Adressenänderungen usw. wolle man an die

Verlagsbuchhandlung Gebrüder Borntraeger in Berlin W 35
Schöneberger Ufer 12a

richten.

Digitized by Google

Vereinigte Lausitzer Glaswerke A.-G.

Zweigniederlassung

Warmbrunn, Quilitz & Co., BERLIN SO 26, Lausitzer Straße 10.

Laboratoriums-Apparate

für alle Gebiete der Wissenschaft und Praxis.

Eigene Glashütten und Werkstätten. Konstruktionsbureau für Neuheiten.

Verlag von Gebrüder Borntraeger in Berlin

W 35 Schöneberger Ufer 12a

Metallographie. Ein ausführliches Lehr- und Handbuch der Konstitution und der physikalischen, chemischen und technischen Eigenschaften der Metalle und der metallischen Legierungen von **Prof. Dr. W. Guertler**, Privatdozent an der Technischen Hochschule zu Berlin.

Erster Band: **Die Konstitution.**

Erster Teil: **Die binären Legierungen der hochschmelzenden Metalle der Zentralgruppe und der zwischen diesen und den Metalloiden stehenden tiefschmelzenden Metalle unter sich und miteinander.** Geh. 187 Mk. 50 Pfg.

Zweiter Teil: **Die binären Legierungen mit Kohlenstoff, Silizium, Titan, Zirkon, Bor, Aluminium, Erdmetallen, Erdalkalimetallen, Alkalimetallen und Gasen.**

Heft 1 (einzeln käuflich): **Die Konstitution des Systems Eisen-Kohlenstoff** sowie der sonstigen binären Kohlenstofflegierungen. Preis 80 Mk.

Heft 2: **Die Konstitution der Silizium-Legierungen sowie derjenigen des Niobs, Tantals, Zirkons.** Preis 13 Mk. 20 Pfg.

Heft 3 dieses Teiles befindet sich unter der Presse.

Zweiter Band: **Eigenschaftslehre.**

Erster Teil: **Chemische Metallographie.**

Heft 1: **Erzeugung und Entstehung von Legierungen. Metallographische Öfen.** Bearbeitet von Oberingenieur Privatdozent **Dr. von Pirani.** Preis 6 Mk.

Hierzu treten Teuerungsaufschläge.

Ausführliche Verlagsverzeichnisse kostenfrei

Digitized by Google

FILTRIR PAPIER

CARL SCHLEICHER & SCHÜLL
RFP
Eingetr. Schutzmarke

In unerreichter Vollkommenheit und Vielseitigkeit liefern wir auf Grund 30jähriger Erfahrung unsere

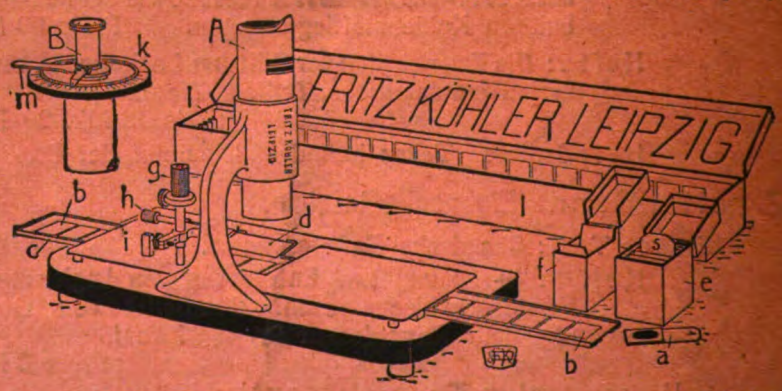
Filtrirpapier-Sonderheiten

für die Zwecke der Technik und analytischen Chemie. Beim Einkauf achte man auf unsere in allen Kulturstaaten eingetragenen Etiketten und Schutzmarken.

Carl Schleicher & Schüll, Düren (Rheinland)

Apparative Einrichtung Laboratorien für Physiko-Elektro-Photo-Biochemie

Apparate zur Bestimmung der EMK der Leitfähigkeit und des Molekulargewichtes. Kapillar-Quadrant-Elektro-Meter. Meßbrücken Präzisionswiderstände. Galvano-Kalori-Kolori-Viskosi-Refrakto-Spektro-Meter. Lichtquellen. Licht-Thermostate. Polarisations-, Electro-Analyt-Apparate, Thermostate von — 150 +: 350° C. Kleinmotoren und Übertragungen



Farben-Analyse-Synthese-Apparate-Chrometer

LEIPZIG
Windscheid 33

Digitized by Google

Chemistry Reading Room

Bd. XVI Nr. 4/5 (Schlußheft des 16. Bandes mit Register) 15. Januar 1921

APR 13 1921
COLUMBIA UNIVERSITY LIBRARY

Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie

Neue Folge des

Physikalisch-chemischen Centralblattes

unter Mitwirkung

zahlreicher Fachgenossen

herausgegeben

von

Professor Dr. Hermann Grossmann
Privatdozenten an der Universität Berlin

LEIPZIG
VERLAG VON GEBRÜDER BORNTRAEGER

Digitized by Google

Inhalt

	Seite
Elektrochemie (vom 1. Januar 1915 bis 31. Dezember 1919) von **K. Arndt**	129—149
Fortschritte auf dem Gebiete der Agrikulturchemie (Juli 1919 bis Juli 1920) von **O. Engels**	151—173
Bücherbesprechungen	174—176

Manuskripte, Korrekturen, Bücher und Schriften sind zu senden an

Professor Dr. H. Grossmann, Berlin W 50,
Prager Strasse 33.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Reklamationen nicht eingegangener Hefte, Zahlungen, Adressenänderungen usw. wolle man an die

Verlagsbuchhandlung Gebrüder Borntraeger in Berlin W 35
Schöneberger Ufer 12a

richten.

Band 17, Heft 1/2 erscheint Mitte Februar

Digitized by Google

SARTORIUS-WERKE

Akt.-Gesellschaft **GÖTTINGEN** (Prov. Hannover)

Abteilung I.

Analysen- und Präzisions-Wagen

in feinster Ausführung für chemische und technische Zwecke.

Preisliste „Präzis 19" kostenfrei.

Verlag von Gebrüder Borntraeger in Berlin

W 35 Schöneberger Ufer 12a

Die Alkaloide von **Professor Dr. E. Winterstein** und **Dr. G. Trier.** Geheftet 33 Mk. Gebunden 44 Mk.

Die Methoden der exakten quantitativen Bestimmung der Alkaloide von **Prof. Dr. A. von Korczynski,** Privatdozent an der Universität Krakau. Geheftet 12 Mk.

Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der reinen und aus Glukosiden usw. erhaltenen Monosaccharide und Aldehydsäuren (l-Arabinose, d-Xylose, l-Rhamnose, Fukose, d-Glukose, d-Mannose, d-Galaktose, d-Fruktose, d-Glukuronsäure, d-Galakturonsäure und Aldehydschleimsäure) nach experimentellen Untersuchungen von **Dr. A. W. van der Haar.** Mit 14 Textfiguren und 10 Tabellen. Geheftet 64 Mk. Gebunden 72 Mk. 50 Pfg.

Die Gerbstoffe. Botanisch-chemische Monographie der Tannoide von **Dr. J. Dekker,** Direktor des Kolonialmuseums in Haarlem. Geheftet 60 Mk. Gebunden 72 Mk.

Ausführliche Verlagsverzeichnisse kostenfrei

Vereinigte Lausitzer Glaswerke A.-G.

Zweigniederlassung

Warmbrunn, Quilitz & Co., BERLIN SO 26., Lausitzer Strasse 10.

Laboratoriums-Apparate

für alle Gebiete der Wissenschaft und Praxis.

Eigene Glashütten und Werkstätten. Konstruktionsbureau für Neuheiten.

Digitized by Google

FILTRIR PAPIER

CARL SCHLEICHER & SCHÜLL RFP Eingetr. Schutzmarke

In unerreichter Vollkommenheit und Vielseitigkeit liefern wir auf Grund 30jähriger Erfahrung unsere

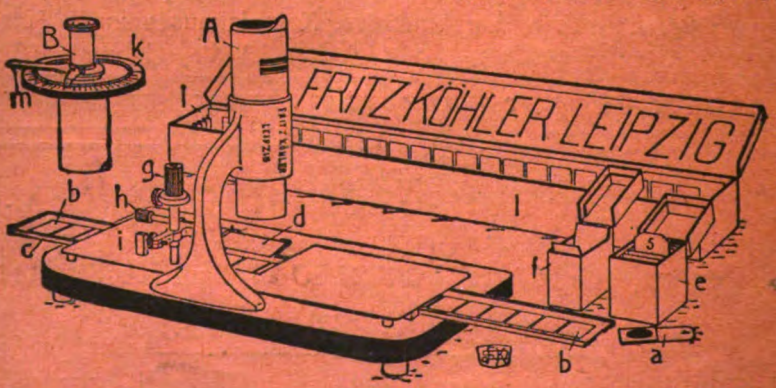
Filtrirpapier-Sonderheiten

für die Zwecke der Technik und analytischen Chemie. Beim Einkauf achte man auf unsere in allen Kulturstaaten eingetragenen Etiketten und Schutzmarken.

Carl Schleicher & Schüll, Düren (Rheinland)

Apparative Einrichtung Laboratorien für Physiko-Elektro-Photo-Biochemie

Apparate zur Bestimmung der E M K der Leitfähigkeit und des Molekulargewichtes. Kapillar-Quadrant-Elektro-Meter. Meßbrücken Präzisionswiderstände. Galvano-Kalori-Kolori-Viskosi-Refrakto-Spektro-Meter. Lichtquellen. Licht-Thermostate. Polarisations-, Electro-Analyt-Apparate, Thermostate von — 150 ÷ 350° C. Kleinmotoren und Übertragungen



Farben-Analyse-Synthese-Apparate-Chrometer

LEIPZIG
Windscheid 33

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

D540.5 P561 v.16
Fortschritte der Chemie.